

SÉRIE A, n° 3247

N° D'ORDRE :

4119

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-MARIE THUILLIER

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CHIMISORPTION DE
L'OXYGÈNE SUR L'OXYDE DE ZINC.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. ROCARD..... *Président.*

AIGRAIN..... }
BRUSSET } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

1958

SÉRIE A, n° 3247

N° D'ORDRE :

4119

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-MARIE THUILLIER

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CHIMISORPTION DE
L'OXYGÈNE SUR L'OXYDE DE ZINC.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. ROCARD..... *Président.*

AIGRAIN..... }
BRUSSET } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	EICHHORN	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	DE CUGNAC	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	THELLIER	T	Physique du Globe.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	I'HERITIER	T	Génétique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	GRIVET	T	Radioélectricité.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	PONCIN	T	Mécanique générale.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	QUELET	T	Chimie organique.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	GAGNIARD	T	Géophysique appliquée
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
PIANTEFOL	T	Botanique.	JUNG	T	Pétrographie.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Phys céleste.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
WYART	T	Minéralogie.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
TRISSIER	T	Zoologie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	HOCART	T	Minéralogie.
MONNIER	T	Physiol. générale.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	GUINIER	T	Physique des solides.
COULOMB	T	Physique du Globe.	JOST	T	Physiologie comparée.
M ^{lle} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	FORTET	T	Calcul des probabilités.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
P. DRACH	T	Zoologie.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
KASTLER	T	Physique.	MALAVARD	T	Aviation.
EPHROSSI	T	Génétique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	NORMANT	T	Chimie organ.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
GAUTHIERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	RU VAT	T	Botanique (E.N.S.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	DUGUÉ	T	Statistiques Math.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
SOLLEILLET	T	Physique.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
DANJON	T	Astronomie.	CHADEFAUD	T	Botanique.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
PETIT	T	Biologie maritime.	SALEM	T	Mathématiques générales.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	LELONG	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
			EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
			FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
			GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
			GOREMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
			EISOT	T	Calcul des probabilités.



PROFESSEURS (suite)

E. ROCH	T	Géologie.	ROUAULT	T	Physique générale.
SCHATZMANN		Astrophysique.	GAUTHIER	T	Mécanique appl. uée.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	BARCHIEWITZ		Chimie Physique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	BROSSEL		Physique atomique.
LENNUIER		Physique (M.G.P.).	BUSER		Biol. animale (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	CAMUS		Biol. végétale (P.C.B.).
ROUTHIER		Géologie appliquée.	CASTAING		Physique générale.
M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.	CURIEN		Minéralogie et Cristallographie.
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	MOYSE		Physiologie végétale.
SOUCHAY		Chimie générale.	NOIROT		Évolution des êtres organisés.
AIGRAIN		Physique (P.C.B.).	PANNETIER		Chimie (P.C.B.).
BRUSSET		Chimie minérale.	POSSOMPÈS		Biol. animale (P.C.B.).
M. LÉVY		Physique théorique.	PULLMAN		Chimie théorique.
LENORMANT		Physiologie.	TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	TONNELAT		Biol. physico-chimique.
M ^{me} HUREL-PY		Biol. végétale (P.C.B.).	VILLE		Économétrie.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
BRUN		Méc. expér. des fluides.	DODÉ		Chimie.
LEDERER	T	Chimie biologique.	FREYMAN		Physique (S.P.C.N.).
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	GUINOCHE		Biol. végétale (Orsay)
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	ROLLET		Chimie (P.C.B.).
BELLAÏR	T	Géologie (S.P.C.N.).	M ^{lle} JOSIEN		Chimie (P.C.B.).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	CHEVALLEY	T	Géom. alg. et théor. des groupes.
J. E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).	DESNUELLE	T	Chimie biologique.
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).			
MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).			
OLMER	T	Énergétique générale.			

Secrétaire Général C. MONIER

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	EICHBORN	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	DE CUGNAC		Biol. végétale (S.P.C.N.).
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	THELLIER	T	Physique du Globe
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	I'HERITIER	T	Génétique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	GRIVET	T	Radioélectricité.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	PONCIN	T	Mécanique générale.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	QUELET	T	Chimie organique.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	CACNIARD	T	Géophysique appliquée
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
PIANTFOL	T	Botanique.	JUNG	T	Pétrographie.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Phys céleste.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
WYART	T	Minéralogie.	DESTOUCHES		Théories physiques.
TEISSIER	T	Zoologie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	HOCART	T	Minéralogie.
MONNIER	T	Physiol. générale.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	CROQUET	T	Calcul diff. et intégral.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	GUINIER	T	Physique des solides.
COULOMB	T	Physique du Globe.	JOST	T	Physiologie comparée.
M ^{lle} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	FORTET	T	Calcul des probabilités.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
P. DRACH	T	Zoologie.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
KASTLER	T	Physique.	MALAYARD	T	Aviation.
EPHROSSI	T	Génétique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	NORMANT	T	Chimie organ.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	DUGUÉ	T	Statistiques Math.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
SOLEILLET	T	Physique.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
DANJON	T	Astronomie.	CHADEFAUD		Botanique.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
PETIT	T	Biologie maritime.	SALEM	T	Mathématiques générales.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	LELONG	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
			EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
			FRANÇON		Physique (S.P.C.N.).
			GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
			GOMBERT	T	Mathématiques (M.P.C.).
			PISOT	T	Calcul des probabilités.



PROFESSEURS (suite)

E. ROCH	T	Géologie.	ROUAULT	T	Physique générale.
SCHATZMANN		Astrophysique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	BARCHIEWITZ		Chimie Physique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	BROSSEL		Physique atomique.
LENNUIER		Physique (M.G.P.).	BUSER		Biol. animale (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	CAMUS		Biol. végétale (P.C.B.).
ROUTHIER		Géologie appliquée.	CASTANG		Physique générale.
M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.	CURIEN		Minéralogie et Cristallographie.
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	MOYSE		Physiologie végétale.
SOUCHAY		Chimie générale.	NOIROT		Évolution des êtres organisés.
AIGRAIN		Physique (P.C.B.).	PANNETIER		Chimie (P.C.B.).
BRUSSET		Chimie minérale.	POSSOMPÈS		Biol. animale (P.C.B.).
M. LÉVY		Physique théorique.	PULLMAN		Chimie théorique.
LENORMANT		Physiologie.	TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	TONNELAT		Biol. physico-chimique.
M ^{me} HUREL-PY		Biol. végétale (P.C.B.).	VILLE		Économétrie.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
BRUN		Méc. expér. des fluides.	DODÉ		Chimie.
LEDERER	T	Chimie biologique.	FREYMAN		Physique (S.P.C.N.).
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	GUINOCHE		Biol. végétale (Orsay)
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	ROLLET		Chimie (P.C.B.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	M ^{me} JOSIEN		Chimie (P.C.B.).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	CHEVALLEY	T	Géom. alg. et théor. des groupes.
J. E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).	DESNUELLE	T	Chimie biologique.
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.).			
MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).			
OLMER	T	Energétique générale.			

Secrétaire Général C. MONIER

Je tiens à remercier, ici, M. le Professeur Y. Rocard, qui a bien voulu m'accueillir au Laboratoire de Physique de l'E. N. S. où ce travail a été effectué. Que M. le Professeur P. Aigrain veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude; son aide amicale et constante m'a permis de mener à bien ce travail.

Ma reconnaissance s'adresse également aux membres de l'équipe des semi-conducteurs.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CHIMISORPTION DE L'OXYGÈNE SUR L'OXYDE DE ZINC ⁽¹⁾

Par JEAN-MARIE THUILLIER

INTRODUCTION

L'adsorption des gaz sur les solides. — L'adsorption des gaz sur les solides est un phénomène connu depuis longtemps. Son intérêt théorique et l'importance de ses applications pratiques — le masque à gaz par exemple — lui ont valu de nombreuses études, dues en particulier à Langmuir.

Nous rappellerons brièvement les principales caractéristiques de l'adsorption physique qui est le cas le plus général.

A température suffisamment basse, la surface peut être entièrement couverte; on peut même observer l'adsorption de plusieurs couches de molécules.

L'énergie d'adsorption est toujours faible.

Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont rapides.

La limite d'adsorption dépend peu des propriétés chimiques du solide et du gaz mais plutôt de leurs propriétés physiques : constante diélectrique pour le solide, polarisabilité, moment dipolaire, température de liquéfaction pour le gaz.

Langmuir explique ces phénomènes au moyen des hypothèses suivantes :

— lorsqu'une molécule de gaz ambiant atteint la surface du solide, elle y reste liée un certain temps puis est réémise. En définissant un temps moyen de séjour et en admettant des lois d'interaction raisonnables entre molécules adsorbées, il interprète de façon convenable l'influence de la pression et de la température sur la limite d'adsorption ;

(1) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 20 juin 1958 devant la Commission d'examen.

— l'adsorption est due à des forces de Van der Waals donc à faible énergie : le calcul conduit effectivement à des ordres de grandeur en accord convenable avec les résultats expérimentaux. On conçoit que les propriétés chimiques n'interviennent pas directement ;

— puisqu'il n'y a pas d'énergie d'activation, l'adsorption et la désorption sont très rapides. Seul le temps nécessaire pour que les atomes à adsorber aient atteint la surface limite le phénomène. On trouve des temps de l'ordre de la seconde à la pression de 10^{-6} mm de mercure.

La chimisorption. — On a cependant observé d'autres types d'adsorption qui présentent des caractères tout à fait différents.

En particulier :

— l'énergie de liaison est beaucoup plus grande que dans l'adsorption physique ;

— les phénomènes d'adsorption et de désorption sont lents et mettent en jeu une énergie d'activation.

Il semble naturel d'attribuer ces phénomènes à une véritable liaison chimique entre le gaz adsorbé et l'adsorbant (d'où le nom de chimisorption).

Cette interprétation est parfaitement correcte dans certains cas étudiés en détail par Langmuir : par exemple l'adsorption de vapeurs de métaux alcalins, d'hydrogène, d'oxyde de carbone sur des filaments de tungstène. La surface se recouvre d'un film dont chaque atome est lié à un atome du métal, s'il n'y a pas d'empêchement stérique. La liaison est très forte et la désorption exige de hautes températures et de très bons vides.

La chimisorption sur les catalyseurs. — L'étude de la catalyse hétérogène a montré l'existence d'un type de chimisorption différent.

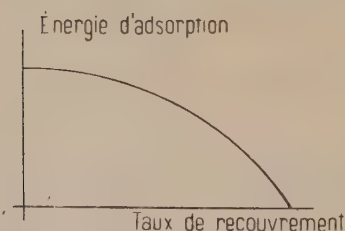


Fig. 1.

L'énergie d'adsorption reste grande mais décroît de façon régulière selon une loi d'allure parabolique avec le taux de recouvrement (fig. 1).

A l'équilibre (correspondant à l'annulation de l'énergie d'adsorption) la surface n'est que partiellement couverte (0,1 p. 100 dans certains cas).

Langmuir a tenté d'expliquer ce dernier point par la théorie des « sites » : la liaison chimique entre l'adsorbant et le gaz n'est possible qu'en certains points ou sites privilégiés. Il explique également les phénomènes d'empoisonnement des catalyseurs : certaines substances,

en occupant les sites de façon permanente ou en les détruisant, font perdre à la surface ses propriétés adsorptives.

On peut cependant faire à cette théorie certaines objections :

— la nature des sites est toujours restée mystérieuse ;

— en négligeant l'interaction entre les sites — puisqu'ils sont peu nombreux — l'énergie d'adsorption devrait dépendre peu du taux de recouvrement.

La théorie moderne de la chimisorption. — En 1951, une théorie tout à fait différente fut proposée simultanément par Aigrain et Dugas (1) et Hauße (7), puis quelques mois plus tard par Weisz (18). Elle est basée sur la remarque suivante due à Bowden : les catalyseurs sont en général des semi-conducteurs ; selon leur type n ou p , ils adsorbent respectivement des molécules électronégatives ou électropositives.

Nous rappellerons brièvement le principe de l'explication. Une théorie plus complète sera donnée plus loin.

Energie d'un électron
au repos dans le vide

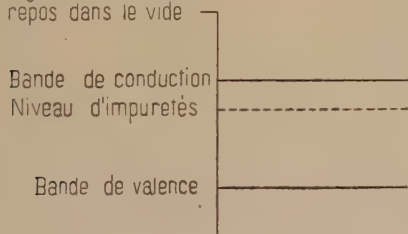


Fig. 2.

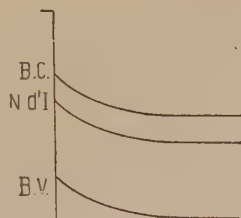


Fig. 3.

Pour fixer les idées nous raisonnerons sur un semi-conducteur de type n en présence de molécules électronégatives : par exemple de l'oxyde de zinc en présence d'oxygène.

Un atome d'oxygène à l'état libre est capable de capturer un électron. Il est raisonnable d'admettre qu'il conserve cette propriété quand il est adsorbé physiquement à la surface de l'oxyde de zinc. D'autre part, l'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type n : il contient des impuretés (zinc en excès) qui assurent la présence d'électrons dans la bande de conduction et ceux-ci sont susceptibles d'être capturés par l'oxygène en surface (fig. 2).

On peut espérer que l'énergie de liaison est de l'ordre de grandeur de l'électroaffinité de l'atome d'oxygène libre, donc grande.

Quand un certain nombre d'atomes sont adsorbés de cette façon, une charge négative est piégée en surface. Le cristal contient une charge

positive égale qui, par interaction électrostatique, est localisée près de la surface.

Il y a dans cette région moins d'électrons libres et plus d'impuretés ionisées qu'à l'équilibre. Ceci est réalisé si les niveaux d'énergie correspondants sont relevés par rapport au niveau de Fermi (fig. 3).

Il apparaît une barrière en surface (barrière de Schottky ou couche d'arrêt).

Le niveau d'énergie des électrons piégés est également relevé et l'énergie d'adsorption diminue. Nous montrerons plus loin qu'avec des ordres de grandeur raisonnables cette énergie s'annule pour de faibles recouvrements de la surface.

Il est clair dans cette théorie que les semi-conducteurs de type n ou p adsorbent respectivement des molécules électronégatives ou électropositives quelles que soient, par ailleurs, leurs propriétés chimiques.

La cinétique de chimisorption. — Zeldovich (20) et Elovich (5) ont trouvé pour la vitesse de chimisorption une loi empirique de la forme :

$$\frac{dn_c}{dt} = a \exp(-bn_c) \quad (1)$$

où n_c est la densité d'atomes chimisorbés.

La théorie des sites conduirait plutôt à une loi du type :

$$\frac{dn_c}{dt} = -\alpha n_c + \beta(N - n_c)$$

où αn_c représente une désorption spontanée proportionnelle au nombre d'atomes adsorbés et $\beta(N - n_c)$ une adsorption proportionnelle au nombre de sites inoccupés.

En 1952, Germain (6) a remarqué que dans la théorie d'Aigrain et Dugas l'adsorption des atomes implique un transfert d'électrons à travers la barrière. Si ce transfert est le processus limitant la vitesse, la hauteur de barrière joue le rôle d'une énergie d'activation et on peut s'attendre à une loi du type :

$$\frac{dn_c}{dt} = A \exp\left(-\frac{V}{kT}\right). \quad (2)$$

Si on admet une variation linéaire de V avec n_c on retrouve la loi d'Elovich.

La théorie d'Aigrain et Dugas conduit plutôt à :

$$V = \lambda n_c^2$$

d'où :

$$\frac{dn_c}{dt} = A \exp\left(-\frac{\lambda n_c^2}{kT}\right). \quad (3)$$

Cette relation n'est pas incompatible avec la loi d'Elovich : des mesures directes de pression ou de vitesses de réaction forcément peu précises dans des intervalles peu étendus ne permettent pas de choisir entre les lois (1) et (3).

On peut d'ailleurs envisager la capture d'un électron de la bande de valence. Ces divers processus seront étudiés en détail dans la suite. Nous verrons également que la relation (2) a été vérifiée dans nos expériences avec une très bonne précision.

La photodésorption. — La photodésorption a été découverte par Mollwo (11). Il a observé une diminution très lente de la résistance d'échantillons d'oxyde de zinc lorsque ceux-ci étaient éclairés sous vide.

Ce phénomène s'interprète très simplement dans la théorie d'Aigrain et Dugas. Si un échantillon d'oxyde de zinc recouvert d'oxygène est mis sous vide à la température ordinaire on n'observe pratiquement pas de désorption. Ceci se conçoit aisément : la désorption d'un atome d'oxygène exige l'émission d'un électron dans la bande de conduction ou la capture d'un trou de la bande de valence. L'émission d'un électron exige une énergie d'activation E_1 grande devant kT . D'autre part, les trous sont pratiquement inexistants dans l'oxyde de zinc qui est un semi-conducteur de type n dont la largeur de bande interdite est de 3,2 eV. Même en surface il y aura peu de trous si la hauteur de barrière n'est pas très grande.

La désorption spontanée est donc un phénomène extrêmement lent.

Éclairons l'échantillon avec une radiation susceptible de créer des paires électron trou. La barrière a pour effet d'accumuler les trous créés en surface. Ceux-ci neutralisent les O^- qui, redevenus neutres, sont adsorbés physiquement, donc faciles à désorber. Au cours de la désorption la hauteur et la largeur de barrière diminuent. Comme cette région est pratiquement isolante, on explique la diminution de résistance observée par Mollwo.

Terenine (17) interprète ce phénomène, par la diffusion vers la surface d'excitons créés par la lumière. Ceux-ci s'y dissocient et les trous créés neutralisent les O^- .

Miller, Morrisson, Medved, Melnick (10), Bevan et Anderson (2), ont étudié la photodésorption sur des échantillons d'oxyde de zinc fritté et se sont surtout intéressés à la recherche de lois empiriques pour la cinétique.

Dans nos expériences la photodésorption s'est révélée un moyen extrêmement commode et assez rapide pour nettoyer les échantillons de l'oxygène adsorbé.

CHAPITRE PREMIER

Équilibre de chimisorption.

Les états de surface. — L'étude des semi-conducteurs dans l'approximation du cristal infini montre l'existence de différents états d'énergie permis pour un électron : bandes de valence, bande de conduction, niveaux d'impuretés et éventuellement états excitons.

La présence de la surface introduit de nouveaux états d'énergie dits états de surface.

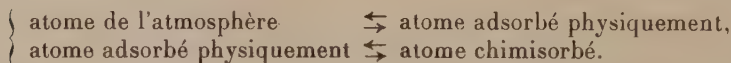
Dans le cas idéal : les états de Tamm (16) et de Shockley (15) sont dus aux nouvelles conditions aux limites pour les fonctions d'onde et aux distorsions du cristal.

Un atome adsorbé à la surface peut se comporter en quelque sorte comme un centre d'impuretés : il capture un électron du cristal ou lui en cède un : c'est le cas de la chimisorption.

La situation est souvent compliquée par l'existence d'une couche d'oxyde (cas du germanium ou du silicium).

Densité des états de surface introduits par la chimisorption. — S'il est naturel de dire qu'un électron piégé par un atome adsorbé en surface est dans un état de surface, il est plus délicat de définir la densité de ces états.

Qu'il y ait ou non des atomes chimisorbés, il y a toujours des atomes adsorbés physiquement. On peut représenter l'équilibre de chimisorption selon le schéma suivant :



(Dans le cas d'adsorption de molécules nous négligerons une éventuelle dissociation).

Il semble alors naturel de considérer que la densité des états de surface est la densité d'atomes adsorbés quel que soit le type d'adsorption ; les atomes chimisorbés correspondent aux états pleins, les atomes adsorbés physiquement aux états vides.

Niveaux d'énergie des états de surface. — Si nous supposons qu'un seul atome est chimisorbé, il lui correspond un niveau d'énergie bien défini. Comme la chimisorption correspond à de faibles recouvrements de la surface, nous négligerons les interactions entre voisins et nous ne considérerons qu'un niveau unique.

Forme de la barrière. — Nous avons vu dans l'introduction comment l'existence d'états de surface fait apparaître une barrière d'énergie.

Nous supposons l'échantillon suffisamment épais pour que l'on retrouve à l'intérieur les propriétés limites que l'on calculerait sans tenir compte de la surface. Soit (fig. 4) $V(x)$ l'énergie d'un électron (hauteur de barrière) à l'abscisse x . L'équation de Poisson donne :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4\pi q^2}{\varepsilon} \rho. \quad (4)$$

La connaissance des différentes densités d'états dans le semi-conducteur permet la détermination de la fonction $\rho(V)$. La condition $V(x) \rightarrow 0$

pour $x \rightarrow \infty$ jointe à l'équation (4) détermine la forme de la barrière quelles que soient les conditions en surface.

La forme de la barrière ne dépend donc que des propriétés du semi-conducteur en volume. Ce calcul a été fait en détail par différents auteurs (8) dans le cas des semi-conducteurs intrinsèques (Ge et Si).

L'approximation de la barrière parabolique. — La situation est heureusement plus simple dans les semi-conducteurs d'impuretés à forte énergie d'activation. Ainsi l'oxyde de zinc a une énergie d'activation de 3,2 eV. Il est de type n et les impuretés sont des atomes de zinc en excès dont l'énergie d'ionisation est de l'ordre de 0,2 eV. Le niveau de Fermi est près de la bande de conduction et, même avec des hauteurs de barrière aussi grandes que 1 eV, on peut considérer que la bande de valence reste toujours pleine.

A l'intérieur : région (1), on obtient la position du niveau de Fermi en exprimant que la densité de charge d'espace est nulle, c'est-à-dire que les électrons de la bande de conduction proviennent de l'ionisation des impuretés.

Dans la région (3) où le niveau de Fermi est à plusieurs kT des niveaux d'impuretés on peut admettre qu'il n'y a plus d'électrons dans la bande de conduction et que toutes les impuretés sont ionisées ; la densité de charge d'espace y est :

$$q\rho = qN.$$

Dans la suite on négligera la région intermédiaire (2) qui n'occupe qu'une faible épaisseur.

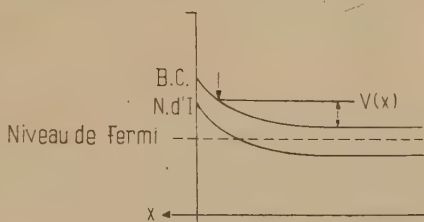


Fig. 4.

Dans la région (3), l'équation (4) devient :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4\pi Nq^2}{\epsilon}$$

d'où :

$$V = \frac{2\pi Nq^2 x^2}{\epsilon} \quad (5)$$

en prenant l'origine au sommet de la parabole.

En surface :

$$V_s = \frac{2\pi Nq^2 l^2}{\epsilon} \quad (6)$$

où l est la largeur de barrière.

La neutralité électrique de l'ensemble barrière et surface impose :

$$lN = n_c$$

d'où :

$$V_s = \frac{2\pi q^2 n_c^2}{\epsilon N} \quad (7)$$

ou en fonction de la charge dans la barrière :

$$Q_B = lNq \quad V_s = \frac{2\pi Q_B^2}{N\epsilon} \quad (8)$$

Conditions d'équilibre. — Dans le cas où les densités d'états de surface sont bien définies la hauteur de barrière à l'équilibre est aisément déterminée en principe. Nous disposons de la statistique de Fermi-Dirac pour fixer les populations des différents niveaux :

— de l'équation de Poisson qui régit l'équilibre électrostatique en volume,

— des conditions aux limites.

Si le cristal est semi-infini, la position du niveau de Fermi est imposée par le volume du cristal. La condition de neutralité électrique permet de déterminer la hauteur de barrière.

Si l'épaisseur du cristal est de l'ordre de grandeur de la largeur de barrière, nous devons déterminer la position du niveau de Fermi et la hauteur de barrière sur les deux faces.

Ces 3 inconnues sont fixées par :

— l'équation de Poisson,

— le théorème de la divergence superficielle appliqué aux deux faces.

La neutralité électrique de l'ensemble en résulte.

Equilibre dans le cas de la chimisorption. — Dans ce cas la densité d'états $n_p + n_c$ dépend du taux de recouvrement et il est préférable d'utiliser la notion de potentiel chimique.

On sait que l'énergie libre d'un système de n_i électrons occupant des états d'énergie E_i , de densité N_i est :

$$F_i = V_i - kT \log W_i = n_i E_i - kT \log \frac{N_i!}{n_i! (N - n_i)!}$$

et pour une assemblée d'états :

$$\mathbf{F} = \sum_i \mathbf{F}_i.$$

Pour un système à nombre d'électrons imposé, le minimum de F est obtenu pour :

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} = E_i + kT \log \frac{n_i}{N_i - n_i} = E_F$$

où E_F est le potentiel chimique des électrons ou le niveau de Fermi.

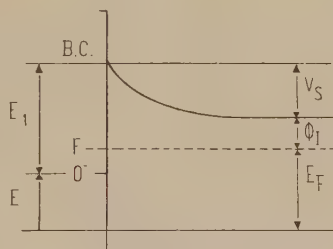


Fig. 5.

a) Dans le cas d'un cristal semi-infini, la position du niveau de Fermi est encore fixée par les propriétés du volume.

Pour les électrons piégés en surface (fig. 5) :

$$E_F = E_i + kT \log \frac{n_i}{N_i - n_i} = E + kT \log \frac{n_c}{n_n} \quad (9)$$

E est fonction de la hauteur de barrière :

$$E = E_F + \Phi_1 + V_s - E_1.$$

Si nous connaissons la loi de variation de n_p avec n_c , (7) et (9) déterminent n_c à l'équilibre.

La condition (9) peut être mise sous une forme différente en notant que la densité d'électrons en surface est :

$$n_s = n_0 \exp \left(-\frac{V_s}{kT} \right) = M_n \exp \left(-\frac{V_s + \Phi}{kT} \right)$$

(où M_n est la densité d'états équivalente à la bande de conduction)
(q) s'écrit :

$$\frac{n_s n_p}{M_n n_c} = \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)$$

qui est la loi d'action de masse pour l'équilibre entre les électrons et les états de surface.

En pratique nous nous contenterons du résultat suivant :

$$n_p \quad \text{et} \quad n_c$$

ne sont jamais très différents (un facteur 100 par exemple) et :

$$E_F = E \quad (11)$$

à quelques kT près. Dans ces conditions l'état de surface coïncide avec le niveau de Fermi.

b) *Pour un cristal de petites dimensions* on pourrait reprendre ce type de raisonnement. Il est cependant possible de déterminer l'équilibre d'adsorption de façon assez simple : celui-ci est atteint lorsque tous les électrons disponibles pour l'adsorption sont piégés en surface ; ou ce qui est équivalent lorsque le nombre d'atomes adsorbés est égal au nombre de centres donneurs.

En effet dès que la barrière s'étend à travers tout le cristal presque toutes les impuretés sont ionisées. Une ionisation supplémentaire nécessite une grande variation du niveau de Fermi qui assurera l'équilibre.

Notons qu'en divisant un cristal en parties de plus en plus petites, on augmentera sa surface sans pour autant augmenter le nombre d'atomes qu'il est possible de chimisorber.

Application numérique. — Nous évaluerons n_c à l'équilibre dans l'approximation :

$$E_F = E \quad \text{ou} \quad E_1 = V_s$$

en négligeant Φ , en admettant :

$$E_1 = 1 \text{ eV}, \quad N = 10^{19} \text{ cm}^{-3}, \quad \epsilon = 9$$

on trouve :

$$n_c = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$$

bien inférieur à la densité de 10^{14} atomes/cm² qui correspondrait à un recouvrement total. On obtient avec des ordres de grandeur raisonnables une interprétation des faibles recouvrements observés. Ceci a constitué un des premiers succès de la théorie d'Aigrain et Dugas.

CHAPITRE II

Cinétique de chimisorption.

Nous nous proposons d'étudier les différents processus susceptibles de limiter la vitesse de chimisorption et d'en déduire les lois donnant cette vitesse.

Supposons une surface d'oxyde de zinc préalablement nettoyée par photodésorption et introduisons de l'oxygène. Il se produit d'abord une

adsorption physique du gaz. Nous avons indiqué plus haut que ce phénomène est rapide et demande au maximum quelques minutes. Ceci ne saurait donc limiter la vitesse de chimisorption, sauf peut-être tout à fait au début du phénomène. Au préalable nous étudierons la barrière hors d'équilibre.

Forme de la barrière hors d'équilibre. — A l'équilibre, le problème consistant à déterminer la fonction $V(x)$, ne présente pas de difficultés de principe.

Hors d'équilibre on ne peut plus appliquer les résultats de la mécanique statistique. D'autre part, la hauteur de la barrière peut varier de kT sur des distances de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen de l'électron et on ne peut même plus considérer qu'il existe un quasi-équilibre local.

Une extension de l'approximation de la barrière parabolique permet de simplifier les choses : nous continuons à admettre que dans la barrière tous les centres d'impuretés sont ionisés, la charge d'espace y est constante et vaut $+qN$; ailleurs elle est nulle.

L'équation de Poisson donne :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4\pi Nq^2}{\epsilon}$$

d'où :

$$V = \frac{2\pi Nq^2 x^2}{\epsilon}$$

en prenant l'origine au sommet de la parabole.

La hauteur de barrière est :

$$V_s = \frac{2\pi Nq^2 l^2}{\epsilon}$$

si l est son épaisseur.

On peut également exprimer ce résultat en fonction du nombre d'atomes chimisorbés. On obtient comme à l'équilibre :

$$V_s = \frac{2\pi q^2 n^2}{\epsilon N}$$

A l'extérieur de la région de barrière, l'équilibre sera perturbé sur une distance de l'ordre de la longueur de diffusion :

$$L = \sqrt{D\tau}$$

où D est le coefficient de diffusion, et τ la durée de vie des électrons ou des trous.

On possède peu d'indications sur les longueurs de diffusion dans l'oxyde de zinc. Les résultats expérimentaux de Mollwo (7) semblent conduire à une longueur de diffusion de l'ordre du micron, c'est-à-dire assez grande devant l'épaisseur de l'échantillon.

De toute façon, la mise en équilibre de la surface est extrêmement lente et nous traiterons l'intérieur du semi-conducteur comme à l'équilibre.

Vitesse de capture des électrons en surface. — Nous pouvons envisager les quatre transitions électroniques suivantes (fig. 6) :

1. Un électron de la bande de conduction est piégé par un atome adsorbé physiquement.
2. Un électron est émis dans la bande de conduction par un atome chimisorbé.
3. Un électron de la bande de valence est piégé par un atome adsorbé physiquement.

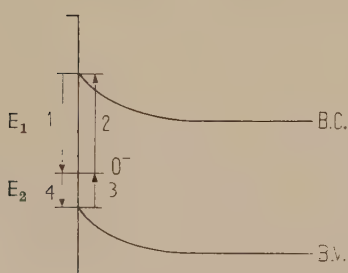


Fig. 6.

4. Un électron est émis par un atome chimisorbé dans un trou de la bande de valence, ou ce qui revient au même un trou est capturé.

Les processus 1 et 3 correspondent à une adsorption, les processus 2 et 4 à une désorption.

Les électrons et les trous mis en jeu dans ces transitions ne sont pas définis avec précision car leur densité peut varier de façon appréciable sur un libre parcours moyen.

Nous envisagerons deux cas limites :

— le libre parcours des électrons et des trous est grand devant l'épaisseur de la barrière. On considérera les porteurs du volume ayant une énergie suffisante pour franchir la barrière. C'est le cas dit de la diode,

— au contraire, le libre parcours est très petit et on raisonnera sur les porteurs du voisinage immédiat de la surface. C'est le cas dit de la diffusion.

Cas de la diode. — Comme le libre parcours moyen est supposé grand, les densités de porteurs en surface sont en équilibre avec les densités à l'intérieur soit :

$$p_s = p_0 \exp\left(\frac{V_s}{kT}\right) \quad n_s = n_0 \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right). \quad (12)$$

Nous traiterons les électrons et les trous comme des particules libres affectées de masses effectives m_n et m_p . Evaluons d'abord la contribution à la chimisorption des électrons de la bande de conduction (transition (1)).

Ceux-ci font :

$$\frac{1}{2} n_s \bar{V}_n = \frac{1}{2} n_0 \bar{V}_n \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right) \quad (13)$$

collisions par seconde et par unité d'aire avec la surface :

$$\bar{V}_n = \sqrt{\frac{2kT}{\pi m_n}}$$

est une vitesse thermique moyenne.

Les électrons frappant la surface peuvent être, soit capturés par un atome adsorbé physiquement, soit réfléchis. La probabilité de capture rapportée à une collision peut s'écrire $C_n n_p$ où C_n est la section efficace.

D'où une vitesse de chimisorption pour les transitions (1) :

$$\frac{1}{2} n_s \bar{V}_n C_n n_p = \frac{1}{2} C_n \bar{V}_n n_p n_0 \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right).$$

D'autre part, les électrons piégés peuvent être réémis (transition (2)) d'où une désorption proportionnelle à n_c .

Soit en tout pour les processus (1) et (2) :

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2} = \frac{1}{2} C_n \bar{V}_n n_p n_0 \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right) - \lambda n_c.$$

On détermine la relation entre λ et C_n en exprimant qu'à l'équilibre $\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2} = 0$ d'après le principe du bilan détaillé. Nous avons vu que dans ce cas (10) :

$$\frac{n_p n_0 \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right)}{M_n n_c} = \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)$$

d'où :

$$\lambda = \frac{1}{2} C_n \bar{V}_n M_n \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) = \frac{1}{2} C_n \bar{V}_n n_1$$

où n_1 est la valeur de n_s quand le niveau de Fermi coïncide avec l'état de surface :

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2} = \frac{1}{2} C_n \bar{V}_n (n_0 n_p \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right) - n_c n_1). \quad (14)$$

On évaluerait de même la contribution des transitions (3) et (4). Si C_p désigne la section de capture qu'offre un atome chimisorbé pour un trou, on obtient :

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{3-4} = \frac{1}{2} C_p \bar{V}_p (n_p p_1 - n_c p_0 \exp\left(\frac{V_s}{kT}\right)) \quad (15)$$

p_1 étant défini comme n_1 .

Comparons l'importance de ces deux quantités : pour une surface en cours de chimisorption le premier terme de chaque crochet représente l'adsorption.

D'autre part, à l'équilibre $\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2}$ et $\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{2-4}$ sont nuls. La variation

très rapide de $\exp \frac{V_s}{kT}$ et $\exp -\frac{V_s}{kT}$ avec n_c permet de négliger les termes de désorption tant que l'on n'est pas très près de l'équilibre.

Nous devons alors comparer :

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2} \simeq \frac{1}{2} C_n \bar{V}_n n_0 n_p \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right) \quad (16)$$

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{3-4} \simeq \frac{1}{2} C_p \bar{V}_p p_1 \cdot n_p \quad (17)$$

Nous admettons :

$$\bar{V}_n = \bar{V}_p \\ C_n \simeq C_p \quad n_0 \simeq M$$

(Les égalités approchées étant comprises à un facteur 10 ou 100 près).

Dans ces conditions, le premier terme est prépondérant pour $V_s < E_2$.

Si $E_1 < E_2$ cette condition est toujours remplie et $\frac{dn_c}{dt}$ suit la loi (16).

Si $E_1 > E_2$ $\frac{dn_c}{dt}$ suit la loi (16) au début de l'adsorption, puis pour $V_s > E_2$ devient indépendant de V_s selon (17). Dans ce cas la vitesse de chimisorption sera pratiquement constante.

Cas de la diffusion. — Nous supposons maintenant que le libre parcours moyen des porteurs est très petit devant l'épaisseur de la barrière. Les densités de porteurs en surface ne sont plus en équilibre avec l'intérieur. En effet, si la barrière présente une grande résistance au transfert des électrons et si la section de capture pour les électrons est grande :

$$n_s < n_0 \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right).$$

De même :

$$p_s > p_0 \exp\left(\frac{V_s}{kT}\right).$$

En raisonnant comme précédemment on trouvera pour les transitions (1) et (2) :

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2} = \frac{1}{2} C_n \bar{V}_n n_s n_p - \mu n_c.$$

On établira de la même façon la relation entre μ et C_n car à l'équilibre $n_s = n_0 \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right)$ est applicable.

D'où :

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2} = \frac{1}{2} C_n \bar{V}_n [n_s n_p - n_1 n_c] \quad (18)$$

et de même :

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{3-4} = \frac{1}{2} C_p \bar{V}_p [n_p p_1 - n_c p_s]. \quad (19)$$

A ces deux termes correspondent respectivement des courants d'électrons et de trous qui, en surface, leur sont égaux :

$$\tilde{j}_{ns} = \left(\frac{dn_c}{dt} \right)_{1-2} \quad j_{ps} = \left(\frac{dn_c}{dt} \right)_{3-4}.$$

Nous devrions maintenant écrire les équations de conservation pour j_n et j_p dans la barrière :

$$\operatorname{div} j_n = - \frac{dn}{dt} \quad \operatorname{div} j_p = - \frac{dp}{dt}.$$

Pour ceci il faudrait connaître avec précision les lois de recombinaison ou de création des porteurs, ce qui n'est pas le cas. Mais nous avons signalé plus haut que — au moins dans le cas de l'oxyde de zinc — la longueur de diffusion est assez grande devant l'épaisseur de la barrière.

Ceci permet de négliger la recombinaison dans cette région et nous prendrons :

$$j_n = j_{ns} = \text{Cte} \quad j_p = j_{ps} = \text{Cte}.$$

Nous devons maintenant évaluer n_s et p_s en fonction de j_n et j_p .

Quasi-niveaux de Fermi dans la barrière. — Le libre parcours des électrons a été supposé petit. Après une collision la vitesse finale est à peu près indépendante de la vitesse initiale. Le réseau joue le rôle d'un thermostat qui assure aux électrons une distribution de vitesses de nature thermique (ceci n'est pas absolument rigoureux : une distribution thermique est symétrique et ne peut pas entraîner un courant. Mais celui-ci est suffisamment faible pour qu'une faible perturbation sur la distribution puisse en rendre compte).

Dans ces conditions, on peut définir un « Quasi-niveau de Fermi » dont la position par rapport aux niveaux du cristal rend compte de la densité d'électrons.

Nous raisonnerons pour fixer les idées sur les processus 1 et 2.

Soit (fig. 7) $V(x)$ la hauteur de barrière et $U(x)$ la position du quasi-niveau de Fermi rapportée au prolongement du niveau de Fermi à l'intérieur (comptés positivement dans le cas de figure).

La densité d'électrons à l'abscisse x est :

$$n(x) = n_0 \exp \left(- \frac{U(x) + V(x)}{kT} \right).$$

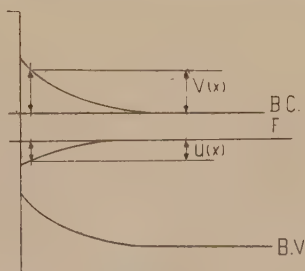


Fig. 7.

Le transfert d'électrons résulte de la différence de deux effets :

— la conduction due au champ électrique qui règne dans la barrière ;

— la diffusion due au gradient de concentration dans la barrière.

Le courant de conduction est (évalué en nombre d'électrons) :

$$j_1 = -n(x)\mu E(x) = -\frac{n(x)\mu}{q} \frac{dV}{dx} = -\frac{n_0\mu}{q} \frac{dV}{dx} \exp\left(-\frac{U(x)+V(x)}{kT}\right)$$

(Nous négligeons une éventuelle variation de la mobilité dans une région de charge d'espace (14)).

Le courant de diffusion est :

$$j_2 = -D \frac{dn}{dx} = Dn_0 \exp\left(-\frac{U(x)+V(x)}{kT}\right) \left(\frac{dU}{dx} + \frac{dV}{dx}\right).$$

En utilisant la relation d'Einstein $\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{q}$ on obtient :

$$j_n = j_1 + j_2 = \frac{n_0\mu}{q} \frac{dU}{dx} \exp\left(-\frac{U(x)+V(x)}{kT}\right). \quad (20)$$

Le courant d'électrons est constant dans la barrière et ceci permet de déterminer $U(x)$.

(20) s'écrit :

$$\frac{n_0\mu}{q} \frac{dU}{dx} \exp\left(-\frac{U(x)}{kT}\right) = j_n \exp\frac{V(x)}{kT}$$

d'où en intégrant sur l'épaisseur de la barrière :

$$\frac{n_0\mu}{q} kT \left(1 - \exp\left(-\frac{U_s}{kT}\right)\right) = j_n \int_0^l \exp\left(\frac{V(x)}{kT}\right) dx.$$

L'intégrale $\int_0^l \exp\frac{V(x)}{kT} dx$ peut être évaluée de façon approchée si :

$$V(x) \gg kT.$$

Nous supposons toujours :

$$V(x) = \frac{2\pi Nq^2 x^2}{\epsilon}.$$

En utilisant le développement asymptotique :

$$\int_0^m e^{x^2} dx \simeq \frac{\pi^{m^2}}{2m} \quad \text{pour } m \gg 1$$

on obtient :

$$\int_0^l \exp\frac{V(x)}{kT} dx = \frac{kT}{2q} \sqrt{\frac{\epsilon}{2\pi N V_s}} \exp\frac{V_s}{kT}$$

ou en introduisant l'épaisseur de la barrière :

$$l = \sqrt{\frac{\epsilon V_s}{2\pi N q^2}}$$

$$\int_0^l \exp\frac{V(x)}{kT} dx = \frac{kT}{2V_s} l \exp\frac{V_s}{kT}.$$

L'hypothèse de la barrière parabolique n'est pas essentielle. On trouverait le même résultat à un facteur 2 près en supposant une barrière linéaire.

D'où la relation qui détermine U_s en fonction de j_n :

$$\frac{n_0 \mu}{q} \left(1 - \exp \left(-\frac{U_s}{kT} \right) \right) = \frac{j_n}{2V_s} l \exp \frac{V_s}{kT}$$

en éliminant j_n et U_s entre la relation précédente et (18) :

$$j_n = \left(\frac{dn_c}{dt} \right)_{1-2} = \frac{1}{2} C_n \bar{V}_n \frac{n_0 n_p \exp \left(-\frac{V_s}{kT} \right) - n_c n_i}{1 + \frac{1}{4} C_n \bar{V}_n \frac{q l n_p}{\mu V_s}} \quad (21)$$

Supposer que le premier terme du dénominateur est prépondérant revient à négliger la résistance de la barrière $U_s = 0$. Le cas contraire suppose que la section de capture est grande et que c'est la résistance de la barrière qui limite la vitesse d'adsorption.

Voyons dans quelles conditions ce dernier cas se produit.

On doit avoir :

$$\frac{1}{4} C_n \bar{V}_n \frac{q l n_p}{\mu_n V_s} \gg 1.$$

Soit :

$$C_n \gg \frac{4 \mu_n V_s}{q n_p l} \frac{1}{\bar{V}_n}$$

en prenant :

$$V_s = 0,5 \text{ eV}, \mu_n \simeq 10 \text{ cm}^2/\text{v.s}, l \simeq 10^{-6}, \bar{V}_n = 10^7 \text{ cm/s}, n_p < 10^{14} \text{ cm}^{-2}$$

$$C_n \gg 5 \cdot 10^3 \text{ cm}^2.$$

On voit que cette condition n'a aucune chance d'être réalisée et que la résistance électrique de la barrière pour les électrons peut être négligée; (21) se réduit à :

$$\left(\frac{dn_c}{dt} \right)_{1-2} = \frac{1}{2} C_n \bar{V}_n \left[n_0 n_p \exp \left(-\frac{V_s}{kT} \right) - n_i n_c \right]$$

qui est justement la loi trouvée dans le cas de la diode. Ceci n'a rien de surprenant car dans ce cas :

$$U_s = 0 \quad \text{et} \quad n_s = n_0 \exp \left(-\frac{V_s}{kT} \right).$$

Un raisonnement analogue est valable pour les processus 3-4. On obtient :

$$\left(\frac{dn_c}{dt} \right)_{3-4} = \frac{1}{2} C_p \bar{V}_p \frac{p_i n_p - n_c p_0 \exp \frac{V_s}{kT}}{1 + \frac{1}{2} C_p \bar{V}_p n_c l A q \frac{V_s}{\mu_i kT} \exp \frac{V_s}{kT}} \quad (22)$$

où on a posé :

$$\int_0^l \exp -\frac{V(x)}{kT} dx = lA$$

$$A = \sqrt{\frac{\pi kT}{4V_s}} \quad \text{pour une barrière parabolique}$$

$$A = \frac{kT}{V_s} \quad \text{pour une barrière linéaire.}$$

En fait l'intégrale dépend beaucoup de la forme exacte de la barrière pour les faibles valeurs de V_s .

Nous retiendrons qu'en tout cas $A < 1$ sans être très petit.

Examinons dans quelles conditions la résistance de la barrière pour les trous est importante.

On doit avoir :

$$\frac{1}{2} \frac{C_p \bar{V}_p n_c l A q}{\mu_p k T} \exp \frac{V_s}{kT} \gg 1 \quad (23)$$

C_p correspond à une interaction coulombienne ion-trou. Admettons :

$$C_p = 10^{-14} \text{ cm}^2, \quad A \simeq 1$$

$$n_c = 10^{13} \text{ cm}^{-2} \quad \mu_p = 10 \text{ cm}^2/\text{v.s.}$$

On trouve :

$$V_s > V_0 = 1 \text{ eV.}$$

Il est possible que cette correction intervienne dans certains cas.

On a alors pas trop loin de l'équilibre :

$$\left(\frac{dn_c}{dt} \right)_{3-4} \simeq \frac{\mu_p k T n_p p_1}{l A q n_c} \exp \left(-\frac{V_s}{kT} \right). \quad (24)$$

Sinon on est ramené à la loi (19) du cas de la diode.

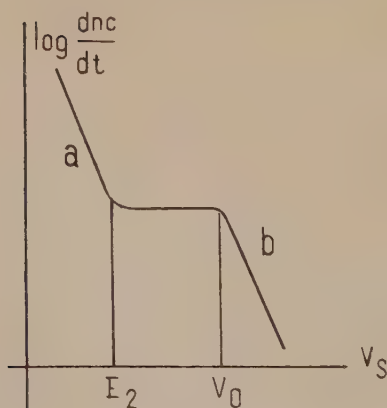


Fig. 8.

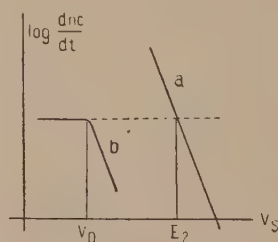


Fig. 9.

Discussion — Sur les figures (8) et (9) les courbes *a* et *b* représentent respectivement $\log \left(\frac{dn_c}{dt} \right)_{1-2}$ et $\log \left(\frac{dn_c}{dt} \right)_{3-4}$ en fonction de V_s :

Pour *a* : loi (16).

Pour *b* : loi (19) pour $V_s < V_0$ et (24) pour $V_s > V_0$ l'intersection de *a* et de la partie horizontale de *b* a lieu pour $V_s = E_2$. L'équilibre est atteint pour $V_s = E_4$.

On voit que pour $E_2 > V_0$ la résistance de barrière rend toujours négligeables les processus 3—4.

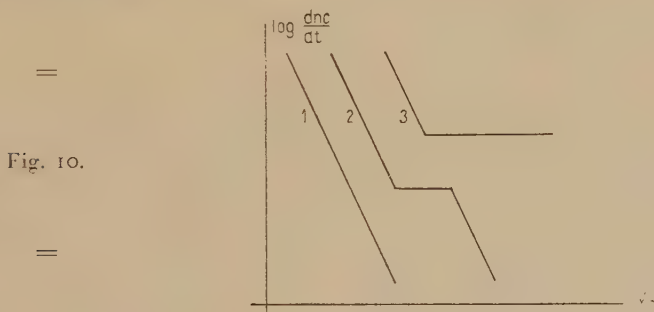


Fig. 10.

La figure 10 rassemble les différents cas possibles :

- 1 : diode $E_1 < E_2$,
diffusion $E_1 < E_2$ ou $E_1 > E_2 > V_0$,
- 2 : diffusion $E_1 > V_0 > E_2$,
- 3 : diode $E_1 > E_2$.

En résumé, les deux cas limites envisagés prévoient des lois identiques de cinétique de chimisorption pour le début du phénomène et pour le palier. La théorie de la diode ne prévoit pas la décroissance ultérieure de la vitesse (courbe 10—2). Ceci mis à part, on peut admettre qu'une théorie rigoureuse donnerait les mêmes résultats.

Cas des couches minces et des microcristaux. — La théorie qui précède est valable pour un cristal semi-infini. Elle ne s'applique plus pour un échantillon traversé par la barrière à l'équilibre.

Nous admettrons qu'au début de l'adsorption, les propriétés du volume déterminent un quasi-niveau de Fermi pour l'ensemble et les résultats précédents sont applicables. Vers la fin de l'adsorption le quasi-niveau de Fermi diminue considérablement pour réaliser l'équilibre, mais le cristal contient très peu d'électrons libres : les phénomènes deviennent très lents donc peu observables.

Une théorie plus poussée serait illusoire car elle devrait tenir compte de nombreux paramètres mal connus (irrégularités géométriques des cristaux, états de surface introduits par les supports par exemple).

CHAPITRE II

Chimisorption sur un échantillon éclairé.

Nous avons signalé dans l'introduction le phénomène de photodésorption : un échantillon, sous vide, éclairé par une lumière ultraviolette est rapidement nettoyé de l'oxygène chimisorbé.

Nous étudierons dans ce qui suit le cinétique de photodésorption et l'état de quasi-équilibre atteint.

L'effet de l'éclairement sur les propriétés de volume est bien connu : des photons d'énergie suffisante créent des paires électron-trou ; un état stationnaire est atteint lorsque la recombinaison compense la création optique.

Nous admettrons les deux hypothèses simplificatrices suivantes :

a) la longueur de diffusion est grande devant les dimensions de l'échantillon ;

b) la résistance supplémentaire introduite par la barrière pour le transfert des porteurs peut être négligée (cas de la diode).

L'hypothèse a) permet de négliger la diffusion et conduit à un excès de paires électron-trou uniforme dans la région du semi-conducteur non affectée par la surface. Nous pouvons y définir les quasi-niveaux de Fermi qui rendent compte des nouvelles densités. D'après l'hypothèse b) les quasi-niveaux de Fermi sont uniformes dans la barrière.

On a dans ces conditions (les densités primées correspondant au cas de l'éclairement) :

$$n' = n + \delta n = M_n \exp \left(- \frac{\Phi_i - \varphi_n}{kT} \right) = n_0 \exp \frac{\varphi_n}{kT}$$

$$p' = p + \delta p = M_p \exp \left(- \frac{\Phi_s - \varphi_p}{kT} \right) = p_0 \exp \frac{\varphi_p}{kT}$$

$$\frac{n'(x)}{n(x)} = \frac{n'_s}{n_s} = \exp \frac{\varphi_n}{kT} \quad \frac{p'(x)}{p(x)} = \frac{p'}{p_s} = \exp \frac{\varphi_p}{kT}.$$

On notera que les quasi-niveaux de Fermi étant choisis de façon à préserver la neutralité électrique du volume, la densité de charge d'espace est modifiée dans la région de barrière :

$$p'(x) - n'(x) \neq p(x) - n(x).$$

Il faudrait en toute rigueur reprendre le calcul de $V(x)$. Dans l'approximation de la barrière parabolique, la charge d'espace considérée $q\rho = qN$ n'est pas modifiée et les résultats qui précèdent sont valables.

Vitesse de capture. — Nous pouvons encore utiliser les relations (18) et (19) à condition d'y substituer les nouvelles valeurs de n_s et p_s :

$$\begin{aligned}\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2} &= \frac{1}{2} C_n \bar{V}_n [n'_s n_p - n_1 n_c] \\ \left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{3-4} &= \frac{1}{2} C_p \bar{V}_p [p_1 n_p - n_c p'_s].\end{aligned}$$

Etat stationnaire. — Un état stationnaire est atteint pour :

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right) = \left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{1-2} + \left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{3-4} = 0.$$

Les deux termes se compensent mais ne s'annulent pas séparément (ce qui serait exigé pour un état d'équilibre thermodynamique d'après le principe du bilan détaillé). Les états de surface jouent le rôle de centres de recombinaison, pour les paires électron-trou sans que leur population se modifie.

La condition d'état stationnaire peut s'écrire :

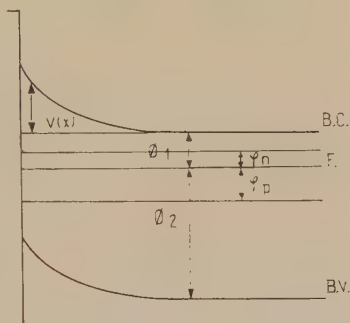


Fig. II.

$$\frac{n_c}{n_p} = \frac{C_n \bar{V}_n n'_s + C_p \bar{V}_p p_1}{C_n \bar{V}_n n_1 + C_p \bar{V}_p p'_s}. \quad (28)$$

Si :

$$C_p \bar{V}_p p'_s \gg C_n \bar{V}_n n_1 \quad (29)$$

(condition qui entraîne : $C_p \bar{V}_p p_1 \gg C_n \bar{V}_n n'_s$).

(28) devient :

$$\frac{n_c}{n_p} = \frac{p_1}{p'_s}.$$

On montrerait sans peine dans ce cas que le quasi-niveau de Fermi des trous et celui des états de surface (défini par $E + kT \log \frac{n_c}{n_p}$) sont confondus.

On obtiendrait un résultat analogue pour les électrons avec la condition :

$$C_n \bar{V}_n n_1 \gg C_p \bar{V}_p p'_s.$$

En fait, dans un semi-conducteur de type n , p_s peut subir des variations considérables et pour un éclairage intense on aura $p_s \gg n_1$ si l'état de surface n'est pas trop proche de la bande de conduction. Pour

un état suffisamment éloigné de l'équilibre les états de surface sont en équilibre avec les porteurs minoritaires.

Dans les cas intermédiaires on ne peut pas donner d'interprétation aussi simple du régime permanent.

Cinétique de désorption. — *a)* Echantillon éclairé. — La vitesse d'adsorption est donnée par (26-27). En présence d'un éclairage n_s est pratiquement inchangé, p'_s peut varier considérablement d'un facteur 10^6 par exemple) car la densité de trous à l'équilibre est très faible.

On a approximativement :

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{1}{2} C_p \bar{V}_p n_c p'_s \quad (30)$$

et on observera une photodésorption. La vitesse varie comme p'_s donc comme $\exp \frac{V_s}{kT}$:

$$\frac{dn_c}{dt} = -a \exp \frac{V_s}{kT}.$$

Nous ne discuterons pas les différents cas possibles comme au chapitre précédent et nous nous contenterons de cette loi sûrement valable au début du phénomène.

b) Echantillon sous vide. — Pour un échantillon sous vide et dans l'obscurité on peut prendre $n_p = 0$ et :

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{1}{2} C_n \bar{V}_n n_1 n_c - \frac{1}{2} C_p \bar{V}_p p_s$$

(transitions 2 et 4). Ces deux termes sont très petits en effet :

— la chimisorption devient très lente dès que l'on s'approche de l'équilibre ;

— les transitions (1) et (3) restent prépondérantes devant (2) et (4) tant que l'on n'est pas très près de l'équilibre.

On conçoit qu'à la mise sous vide on n'observe pas de désorption appréciable. L'éclairement augmente p_s et on est ramené au cas précédent.

c) Influence des excitons. — Si la photodésorption est due aux trous créés, la vitesse suit la loi (30).

On peut également supposer avec Terenine que la lumière crée des excitons dans le volume : ceux-ci diffusent vers la surface où ils se dissocient en créant des paires électron-trou qui contribuent à la désorption.

Les excitons étant électriquement neutres ne sont pas influencés par la barrière. La vitesse de désorption doit être relativement constante,

en tout cas moins rapidement variable que $\exp \frac{V_s}{kT}$. Nous verrons plus loin que la vitesse varie comme $\exp \frac{V_s}{kT}$: l'hypothèse des excitons peut être rejetée.

CHAPITRE IV

Méthodes expérimentales.

Préparation des échantillons. — Pour observer des effets de surface importants il est nécessaire d'utiliser des échantillons très minces.

Dans ce but, on évapore sous vide du zinc sur une lame de mica. Il est ensuite oxydé à l'air ou dans l'oxygène à 500° C.

La couche mince d'oxyde de zinc obtenue n'est adhérente que moyennant certaines précautions.

Le mica doit être parfaitement propre et les meilleurs résultats sont obtenus avec des surfaces fraîchement clivées. D'autre part, la surface doit être parfaitement desséchée par exemple par chauffage sous vide avant l'évaporation du zinc.

Malgré les précautions prises on ne peut obtenir de dépôts épais.

Les contacts électriques sont faits d'or évaporé ou d'une peinture conductrice à la laque d'argent.

Propriétés électriques étudiées. — Quatre grandeurs semblaient particulièrement intéressantes pour les renseignements qu'elles fournissent sur l'échantillon.

1. *La conductance.* — L'apparition d'une barrière isolante au cours de l'adsorption modifie la conductance de l'échantillon. Nous verrons plus loin que celle-ci est une fonction linéaire du nombre d'atomes adsorbés.

2. *La modification de la conductance par un champ électrique (effet de champ) et l'effet Hall.* — Ces deux effets fournissent des indications sur la mobilité des porteurs. Dans les différentes tentatives de mesure de l'effet Hall, celui-ci s'est toujours révélé très faible devant le bruit de fond de l'échantillon et son étude a dû être abandonnée.

3. *La différence de potentiel de contact* qui donne directement la variation de hauteur de barrière (voir Appendice I) ⁽¹⁾.

(1) (D. P. C. dans la suite).

Mode opératoire. — L'échantillon placé sous vide est alternativement photodésorbé puis exposé à l'oxygène. Au cours d'une série de mesures l'éclairage sous vide peut modifier la stœchiométrie de l'échantillon.

D'autre part, les conditions de la réadsorption (pression, pureté de l'oxygène, température) sont difficilement reproductibles. Nous avons éliminé partiellement cet inconvénient en mesurant simultanément :

- la conductance et la D. P. C., d'une part,
- la conductance et l'effet de champ d'autre part (les mesures de D. P. C. et d'effet de champ s'excluent mutuellement).

Enfin la loi d'Elovich — ou toute autre loi analogue — indique que la vitesse devient de plus en plus faible au cours de l'adsorption. Une étude de cinétique exige donc des mesures continues sur de longues périodes (24 heures).

Ceci nous a conduit à rendre les mesures automatiques et enregistrables.

Mesure de la D. P. C. — Nous avons utilisé la méthode du condensateur vibrant ou méthode de Kelvin. Elle présente sur la méthode d'optique électronique décrite par Wlerick (19) et sur la méthode de la diode (3) les avantages de ne pas altérer les propriétés de la surface et de pouvoir s'effectuer dans diverses atmosphères.

Le principe de la méthode découle simplement de la définition de la D. P. C. Si nous réalisons un condensateur dont les armatures A et B sont différentes et si nous le chargeons avec une source de tension E, il porte la charge :

$$Q = C(E - V)$$

où V est la D. P. C. entre A et B et ne dépend que de leur nature.

On en déduit immédiatement une méthode de mesure de la D. P. C.

Si on fait vibrer une des armatures la variation de la capacité entraîne une variation de la charge du condensateur donc la circulation dans le circuit d'un courant alternatif. En insérant une résistance il apparaît à ses bornes un signal alternatif qui est évidemment proportionnel à $E - V$: on ajuste E de façon à annuler ce signal ce qui correspond à :

$$E = V.$$

Evaluons la sensibilité de la méthode : si la capacité varie selon la loi :

$$\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C} (1 + \varepsilon \sin \omega t).$$

La charge Q du condensateur vérifie :

$$\frac{Q}{C} (1 + \varepsilon \sin \omega t) + R \frac{dQ}{dt} = E - V.$$

On en déduit la tension aux bornes de la résistance :

$$R \frac{dQ}{dt} = \frac{E-V}{RC} (1 + \varepsilon \sin \omega t) \exp \left(-\frac{1}{RC} \left(t - \frac{\varepsilon \cos \omega t}{\omega} \right) \right) \\ \times \int^t \exp \left(\frac{1}{RC} \left(t' - \frac{\varepsilon \cos \omega t'}{\omega} \right) \right) dt'.$$

Ce qui représente, mis à part des termes décroissants en

$$\exp \left(-\frac{t}{RC} \right)$$

une fonction périodique de pulsation ω .

Cette expression se simplifie si $RC\omega \gg 1$ (Ce qui est le cas $R \simeq 10^{10}$ ohms, $C = 10$ pF — $\omega \simeq 1000$). On peut montrer que la composante fondamentale devient :

$$e = \varepsilon(E - V) \sin \omega t.$$

Comme on peut prendre $\varepsilon \simeq 0,2$ sans difficulté la sensibilité de la méthode est bonne.

Le calcul qui précède ne tient pas compte de la capacité parasite introduite par le système détecteur branché aux bornes de la résistance. En outre il est difficile d'être à l'abri de couplages parasites (Le bruit de fond de l'amplificateur et de la résistance peuvent être négligés).

En pratique la limite de précision pour ces mesures est de l'ordre du millivolt.

L'une des électrodes est l'échantillon. L'autre électrode doit présenter un travail d'extraction aussi constant que possible. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec du platine.

Réalisation mécanique (fig. 12). — L'électrode de référence est reliée par une tige isolante à un haut-parleur qui la met en vibration à une fréquence d'environ 125 Hz. L'échantillon est posé sur une planche de plexiglas à travers laquelle il est éclairé.

Le système est placé à l'intérieur d'une cloche à vide.

Il faut soigneusement éviter la présence de surfaces diélectriques susceptibles de se charger. Leur influence sur l'électrode mobile crée un signal parasite qui équivaut à une modification apparente de la D. P. C. pouvant atteindre plusieurs volts. Dans ce but le porte-échantillon et le manchon de verre contenant l'appareil sont métallisés et mis à la masse commune.

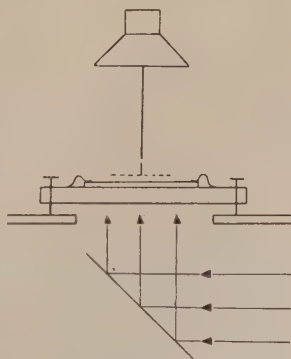


Fig. 12.

Influence des signaux parasites. — Malgré un système de blindages en acier il est difficile sinon impossible d'éliminer totalement les couplages parasites entre le haut-parleur et le circuit de mesure. Ces couplages ont deux conséquences :

— la partie du signal parasite en phase avec le vrai signal modifie la D. P. C. apparente d'une valeur constante. Ceci est sans importance si on ne s'intéresse qu'aux variations de la D. P. C. ;

— la partie du signal parasite en quadrature avec le vrai signal ne peut pas être compensée. Si on observe l'annulation avec un oscilloscope ou un voltmètre on obtient un minimum ce qui fait perdre les avantages de la méthode de zéro.

Cette difficulté peut être éliminée par l'emploi d'une démodulation synchrone sensible à la phase, qui ne détecte pas ces signaux et produit un signal continu qui s'annule en changeant de signe à l'équilibre.

Montage électrique (fig. 13). — Le signal alternatif à détecter au voisinage de la compensation est faible (quelques microvolts) et est pris aux bornes d'une résistance élevée (10^{10} ohms). Un tube électromètre

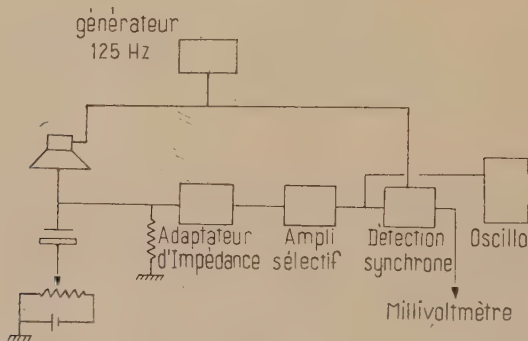


Fig. 13.

monté en amplificateur et un cathode follower abaissent l'impédance à quelques centaines d'ohms ce qui permet le transport du signal et l'attaque d'un amplificateur sélectif standard.

Si on se contente d'une simple mesure on ajuste la tension continue appliquée en observant l'annulation du signal alternatif sur un oscilloscope ou sur un voltmètre après démodulation synchrone.

Méthode d'auto-équilibrage — Pour rendre la méthode enregistrable il est nécessaire de rendre automatique l'équilibrage. Dans ce but on fait fonctionner le système en contre-réaction totale (fig. 14).

Après amplification le signal subit une détection synchrone :

Si E est la tension continue appliquée pour la compensation et V la D. P. C.

La tension continue après amplification et détection est de la forme $G(V - E)$ et si c'est cette tension qui est utilisée pour l'équilibrage :

$$E = G(V - E)$$

$$E = \frac{G}{G + 1} V$$

et :

$$E \simeq V \quad \text{si} \quad G \gg 1.$$

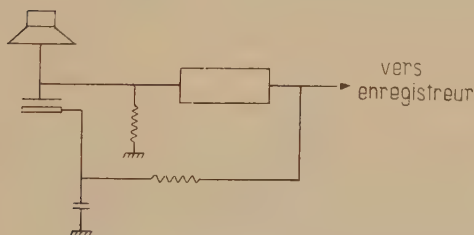


Fig. 14.

Le système s'autoéquilibre et la tension continue aux bornes de la détection est égale à la D. P. C.

La stabilité du système est assurée par un filtrage dans la chaîne de contre-réaction qui ne déphase pas de 180° les très basses fréquences. La solution la plus simple consiste à prendre une seule cellule résistance-capacité à grande constante de temps.

Il est commode d'insérer dans la chaîne de contre-réaction une source de tension auxiliaire. Elle assure une compensation partielle qui permet au système de travailler plus près du zéro et le rend plus sensible à de faibles variations de la D. P. C. (le principe de cette méthode peut être étendu à la mesure de durée de vie ou de vitesse de recombinaison en surface par l'effet photomagnétoélectrique (13)).

Mesure de la conductance de l'échantillon. — Si on se limitait à la mesure et à l'enregistrement de la conductance le problème ne présenterait pas de difficulté.

Si on mesure simultanément la D. P. C. certaines conditions apparaissent :

— la mesure doit s'effectuer en alternatif : en effet, une ddp continue aux bornes de l'échantillon modifie apparemment la D. P. C. ;

— les fréquences auxquelles sont mesurées la D. P. C. et la conductance doivent être aussi différentes que possible. La D. P. C. étant mesurée à 125 Hz, nous avons choisi de mesurer la conductance à très basse fréquence (14 Hz).

— les échantillons présentent toujours un léger effet redresseur qui introduit une tension continue aux bornes de l'échantillon et modifie la D. P. C. mesurée. Cet effet est négligeable si la tension appliquée à l'échantillon est assez faible (50 mV).

Dans la mesure de D. P. C l'échantillon est à un certain potentiel par rapport à la masse : il doit être isolé du système détecteur et de la source de tension alternative du point de vue continu.

Le montage adopté est le suivant (fig. 15).

L'échantillon mis en série avec une résistance est attaqué par la tension à 14 Hz. Le signal aux bornes de la résistance amplifié et détecté donne une mesure de la conductance.

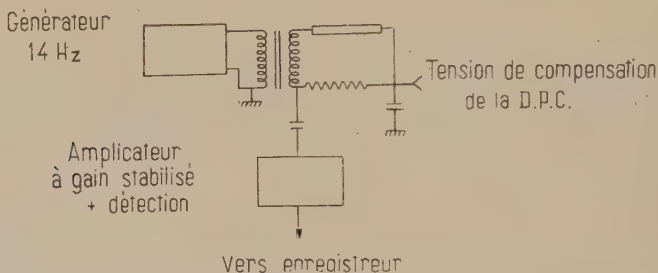


Fig. 15.

L'oscillateur 14 Hz et l'amplificateur doivent être aussi stables que possible.

L'oscillateur est un générateur commercial dont la tension de sortie est fixée par un écrêtage à diodes. L'amplificateur est stabilisé par une contre-réaction qui ramène son gain de 10 000 à 100.

Le schéma d'ensemble des mesures de conductance et de D. P. C. est donné figure 16.

Mesure de l'effet de champ. — On forme un condensateur en appliquant sur l'oxyde de zinc une lame de mica dont une face est métallisée (fig. 17). Les variations de la conductance étant faibles l'échantillon est placé dans un bras d'un pont de Wheatstone dont le déséquilibre donne une mesure de l'effet. La conductance est mesurée directement par l'équilibre du pont.

Pour obtenir des mesures correctes, il faut les effectuer sous vide secondaire (au moins 10^{-5} mm de mercure). On évite ainsi que des

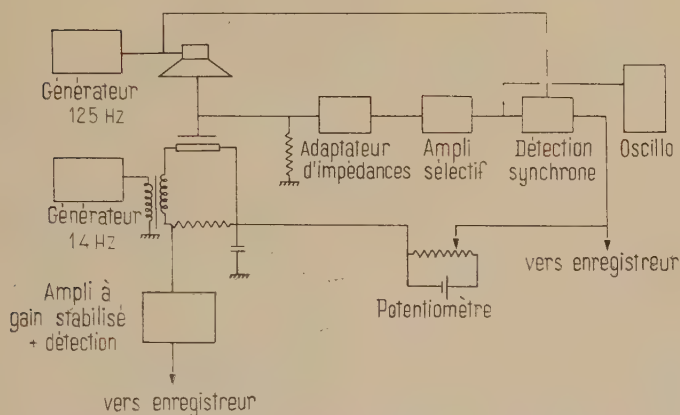


Fig. 16.

effluves amènent des électrons ou des ions sur la surface et modifient ses propriétés de façon appréciable par chimisorption.

Les mesures de cinétique étant déjà effectuées il n'est pas nécessaire d'enregistrer l'effet de champ de façon continue.

Le courant de charge du condensateur peut entraîner un faux signal transitoire qui est éliminé par un montage symétrique de compensation.

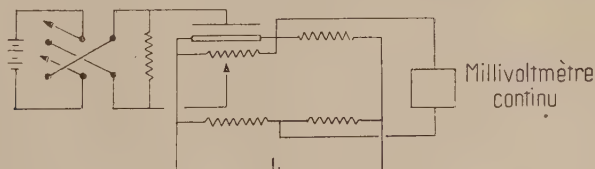


Fig. 17.

CHAPITRE V

Résultats expérimentaux et discussions.

Propriétés de volume de l'échantillon. — La méthode classique d'étude des semi-conducteurs consiste à mesurer la résistivité et la constante de Hall en fonction de la température. Nous avons indiqué dans le chapitre précédent que l'effet Hall n'avait pu être mesuré.

L'étude de la résistivité en fonction de la température doit être effectuée sous vide (10^{-5} mm de Hg) et à température pas trop élevée pour éviter une oxydation ou une décomposition de l'échantillon.

D'autre part une photodésorption préalable est nécessaire : en effet à chaud la désorption n'est pas négligeable et cause une variation de résistance.

Les différents échantillons conduisent à des résultats analogues. La figure 18 donne $\log R$ en fonction de $\frac{1}{T}$. La variation est linéaire aux températures élevées.

En admettant que la densité d'électrons varie selon :

$$n = \sqrt{NM} \exp -\frac{W}{2kT}$$

ce qui est valable dans un semi-conducteur où les impuretés d'énergie d'activation W sont faiblement ionisées et en négligeant les variations de mobilité, on trouve pour l'intervalle 100°C , 200°C , $W = 0,16 \text{ eV}$. La valeur généralement admise est $0,20 \text{ eV}$. La variation de mobilité avec la température explique probablement cet écart ainsi que le fléchissement de la courbe aux basses températures.

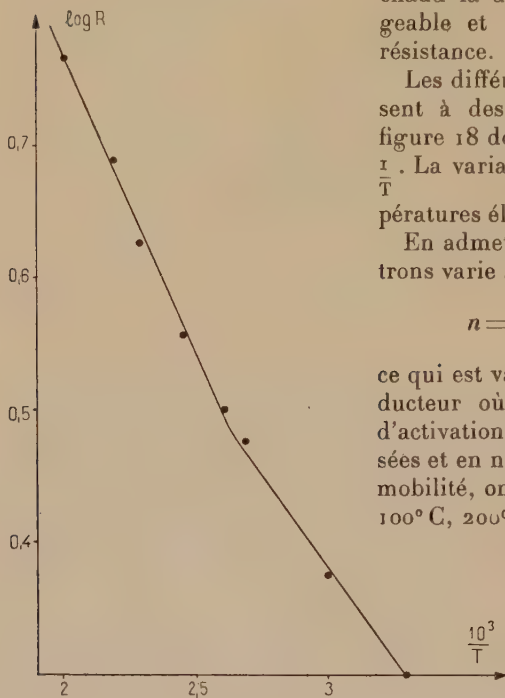


Fig. 18.

Seules des mesures d'effet Hall permettraient une étude plus précise.

Nous retiendrons que nos échantillons sont des semi-conducteurs d'impuretés dont l'énergie d'ionisation est de l'ordre de $0,2 \text{ eV}$.

Le signe du pouvoir thermoélectrique montre en outre qu'ils sont de type n .

Photodésorption et adsorption. — On mesure en fonction du temps la résistance d'un échantillon qui est successivement :

- placé sous vide,
 - éclairé,
 - exposé à l'air ou à l'oxygène
- et le cycle des opérations est répété.

On observe que :

1) A la mise sous vide la résistance de l'échantillon ne varie pas.
 2) Dès l'éclairement de l'échantillon la résistance diminue puis tend vers une valeur à peu près stable après un temps — variable avec l'intensité lumineuse — de l'ordre de 1 heure.

3) L'échantillon étant à nouveau dans l'obscurité, la résistance reste constante.

4) A l'introduction d'air ou d'oxygène la résistance augmente, d'abord rapidement, puis reprend sa valeur initiale après un temps assez long (12 à 24 heures).

Les variations observées sont grandes : les valeurs extrêmes de la résistance sont par exemple 20 M Ω et 20 k Ω .

L'effet observé à la rentrée d'air est dû à l'oxygène : la résistance ne varie pas en atmosphère d'azote.

5) Les phénomènes observés ainsi que leur cinétique sont reproductibles d'un cycle à l'autre sauf pour la première photodésorption qui est nettement plus lente si l'échantillon a séjourné longtemps à l'air et dans l'obscurité.

On observe cependant une évolution lente des propriétés de l'échantillon. Après 20 ou 30 cycles, les valeurs extrêmes de la résistance ont diminué. L'échantillon recouvre ses propriétés en quelques semaines d'exposition à l'air ou en quelques heures par recuit à 300°.

6) Nous admettons que ce phénomène est dû à une modification de la stœchiométrie de ZnO. L'échantillon perd probablement une partie de son oxygène avec apparition de lacunes équivalentes à des niveaux d'impuretés. Cette photodécomposition est importante au cours du premier cycle, puis devient lente au cours des suivants. La régénération des propriétés initiales par séjour à l'air ou par recuit confirme ce point de vue.

Interprétation des mesures de résistance. — Nous devons préciser dans quelle mesure la variation de résistance permet de déterminer la densité d'atomes chimisorbés.

Nous envisagerons d'abord le cas d'un monocristal mince. De même qu'au chapitre premier nous distinguerons trois régions :

- 1) l'intérieur du semi-conducteur,
- 2) le début de la région de barrière,
- 3) la barrière proprement dite.

Dans l'approximation de la barrière parabolique la région 2 est négligée, la région 3 est isolante, la région 1 a sa conductivité normale.

La conductance longitudinale pour l'unité d'aire est :

$$\Sigma = (L - l)\sigma$$

où L et l sont respectivement les épaisseurs de l'échantillon et de la barrière. D'autre part :

$$l = \frac{n_c}{N}$$

d'où :

$$\Sigma = L\sigma - \sigma \frac{n_c}{N}.$$

La conductance est une fonction linéaire du nombre d'atomes adsorbés et :

$$\frac{d\Sigma}{dn_c} = -\frac{\sigma}{N}.$$

En fait l'approximation de la barrière parabolique n'est pas essentielle. Nous avons noté que la forme de la barrière est imposée par les propriétés de volume de l'échantillon. Une modification du nombre d'atomes chimisorbés produit une translation de la barrière. Si dl est l'accroissement de son épaisseur :

$$d\Sigma = (\sigma_s - \sigma)dl$$

où σ_s est la conductivité en surface.

Si nous supposons que dans la région superficielle toutes les impuretés sont ionisées (sans faire d'hypothèse sur la région 2) le déplacement substitue à une tranche d'épaisseur dl de l'intérieur électrique-ment neutre, une tranche égale où la densité de charge est :

$$q\rho = qN.$$

La neutralité électrique impose :

$$dn_c = Ndl.$$

D'autre part l'hypothèse qui précède implique :

$$\sigma^s = 0.$$

On en déduit à nouveau :

$$\frac{d\Sigma}{dn_c} = -\frac{\sigma}{N} = -\frac{\mu n q}{N} \quad (32)$$

et Σ est encore une fonction linéaire de n_c si toutes les impuretés sont ionisées au voisinage de la surface.

En fait nos échantillons sont formés de microcristaux juxtaposés et il est possible que la résistance soit localisée aux contacts. Ce problème a déjà été envisagé dans le cas des couches minces photoconductrices (PbS) par Petritz (12). La jonction entre deux cristaux se comporte comme une diode. Pour des tensions appliquées assez faibles (ce qui est toujours le cas) on peut définir une résistance de contact $\frac{V}{I}$ qui est

proportionnelle à $\exp \frac{V_s}{kT}$, V_s étant la hauteur de barrière au contact. On peut définir pour l'échantillon une conductivité moyenne :

$$\sigma = q n \mu^*$$

$$\mu^* = \mu \exp \left(-\frac{V_s}{kT} \right)$$

et où μ est un coefficient constant qui a les dimensions d'une mobilité.

La constante de Hall est déterminée par la relation usuelle :

$$R_H = \frac{3\pi}{8} \frac{I}{nqr}$$

et sa mesure permettrait de déterminer l'origine de la résistance.

L'étude de l'effet de champ nous a cependant permis de montrer que c'est bien la résistivité habituelle qui impose la résistance de l'échantillon.

Effet de champ. — L'effet de champ consiste à induire une charge par influence électrostatique dans le semi-conducteur.

Celle-ci est localisée dans les états de surface ou dans la barrière. La condition de neutralité électrique :

$$Q_s + Q_B = 0$$

est remplacée par :

$$Q_s + Q_B = Q_i$$

où Q_i est la charge induite,

Dans le cas de l'oxyde de zinc une variation de Q_s c'est-à-dire de n_s est extrêmement lente. On peut considérer Q_s comme inchangé pendant un certain temps après l'application d'un champ électrique, d'où :

$$dQ_B = dQ_i.$$

Dans le cas d'un monocristal mince on montrerait comme ci-dessus que la variation dQ_B entraîne une translation de la barrière telle que :

$$dQ_B = qNdl$$

d'où :

$$d\Sigma = -\sigma dl = -\sigma \frac{dQ_B}{qN}.$$

Le rapport :

$$\frac{d\Sigma}{dQ_B} = -\frac{\sigma}{qN} = -\frac{\mu n}{N}$$

permet de déterminer les variations relatives de μ .

Pour un échantillon formé de monocristaux l'effet de champ modifie

la résistance en changeant la hauteur de barrière pour les contacts voisins de la surface de :

$$V_s = \frac{2\pi Q_B^2}{N\Sigma}$$

on déduit :

$$dV = \frac{4\pi Q_B dQ_B}{N\varepsilon}$$

d'où pour :

$$\sigma = nq\mu \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right)$$

$$\frac{d\sigma}{dQ_B} = -\frac{4\pi n\mu q_B}{N\varepsilon kT} \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right).$$

En admettant que les charges induites sur les contacts varient proportionnellement à dQ_i , $\frac{d\Sigma}{dQ_i}$ doit varier comme :

$$\exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right).$$

Résultats des mesures d'effet de champ. — Les différents échantillons étudiés ont fourni des résultats semblables. Les mesures sont effectuées sous vide secondaire. La variation de résistance est obtenue d'une mesure à l'autre par photodésorption.

Pour un échantillon recuit à l'air on observe au début de la première photodésorption des valeurs croissantes de $\frac{d\Sigma}{dQ_i}$. On obtient par exemple :

R	$d\Sigma/dQ_i$ (cm ² /v. s)
3,5 MΩ	0,15
2,3 MΩ	0,19
1 MΩ	0,32
550 kΩ	0,51
270 kΩ	0,87

Après un certain temps d'éclairement le signal devient nettement inférieur au bruit et les mesures ne sont plus possibles.

Le signal (déséquilibre d'un pont de Wheatstone) est proportionnel à $\frac{dR}{R}$ ou $Rd\Sigma$; la variation de R ne permet pas d'expliquer sa diminution. Il faut admettre que $\frac{n}{N}$ décroît de façon importante. D'ailleurs les

mesures d'effet de champ restent impossibles dans les cycles suivants : de même que dans les expériences d'adsorption et de photodésorption, la modification observée est irréversible.

Interprétation. — Au cours de la première photodésorption dans la gamme de mesures indiquées, V_s varie d'au moins 0,2 eV. Le facteur $e^{-\frac{V_s}{kT}}$ diminue d'un facteur 3 000. Si la résistance était déterminée par les contacts entre cristaux on observerait une variation de cet ordre pour $\frac{d\Sigma}{dQ_i}$. *Nous pourrions négliger la nature microcristalline de l'échantillon et le considérer comme un monocristal mince.*

Il reste à interpréter les variations observées pour $d\Sigma/dQ_i$. Nous avons vu que :

$$\frac{d\Sigma}{dQ_i} = - \frac{\mu n}{N} \quad (32)$$

n est la densité d'électrons libres dans le volume, N la densité d'impuretés donatrices ionisées en surface.

Dans l'approximation de la barrière parabolique et s'il y a un seul niveau d'impuretés N est constant et on devrait avoir :

$$d\Sigma/dQ_i = \text{Cte.}$$

Il est cependant possible qu'il y ait plusieurs types d'impuretés ou des impuretés à plusieurs valences qui s'ionisent successivement et N devient une fonction de la hauteur de la barrière (la barrière serait formée dans ce cas d'une succession d'arcs de paraboles).

D'autre part Schrieffer (14) a montré que l'on doit s'attendre à une variation de la mobilité : dans un échantillon assez mince, les collisions des électrons contre la barrière ne sont pas négligeables. Quand l'épaisseur de barrière s'accroît, l'espace laissé aux électrons libres diminue et la mobilité décroît.

La diminution de $d\Sigma/dQ_i$ après un éclaircissement prolongé s'interprète aisément par la photodécomposition admise plus haut. L'augmentation de la densité d'impuretés entraîne une diminution de $\frac{n}{N}$ donc de :

$$\frac{\mu n}{N} = \frac{d\Sigma}{dQ_i}.$$

Pour rendre compte de la diminution du rapport signal/bruit il faut supposer que la densité d'impuretés s'est accrue de façon importante — d'un facteur 10 à 100 (selon qu'elles sont totalement ou faiblement ionisées). Notons que dans les cycles suivants les lacunes oxygène seront les impuretés prépondérantes. Elles se comportent comme des niveaux donneurs susceptibles de céder deux électrons.

Étude de la cinétique d'adsorption. — Nous avons prévu au chapitre (II) une vitesse d'adsorption :

$$\frac{dn_c}{dt} = \alpha \exp\left(-\frac{V_s}{kT}\right). \quad (18)$$

Dans le but de vérifier cette loi nous avons mesuré simultanément la conductance et la ddp de contact V .

On a d'abord constaté que la présence de vapeur d'eau entraîne des variations importantes de ddp de contact sans modification de résistance. Ces variations sont réversibles à la mise sous vide de l'échantillon dans l'obscurité. Nous interprétons ce phénomène par une adsorption physique de molécules d'eau dont les dipôles sont orientés par rapport à la surface.

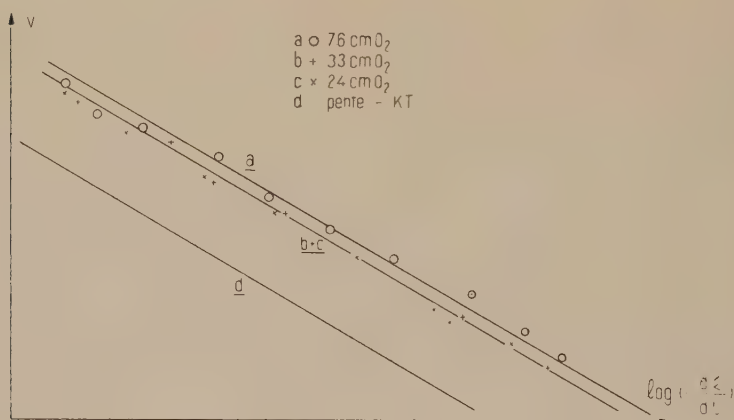


Fig. 19.

Il est nécessaire pour cette étude d'utiliser des gaz parfaitement secs. D'autre part, en atmosphère sèche, il est difficile d'empêcher l'accumulation de charges électriques sur les isolants pendant la durée d'une expérience (de l'ordre de 24 heures). Ces deux difficultés ont longtemps rendu douteux nos résultats. La ddp de contact et V_s sont égaux à une constante additive près. Si Σ est une fonction linéaire de n_c , la loi (18) peut s'écrire :

$$V_s = -kT \log\left(-\frac{d\Sigma}{dt}\right) + \text{Cte.}$$

Sur la figure (19) on a représenté V en fonction de $\log\left(-\frac{d\Sigma}{dt}\right)$. Les courbes a , b , c correspondent respectivement à trois expériences successives d'adsorption pour un même échantillon, effectuées en atmosphère

d'oxygène pur à des pressions respectives de 76, 33 et 24 cm Hg, d représente la pente kT . On voit que l'accord avec la théorie est excellent. Ces expériences ont été reprises sous d'autres pressions d'oxygène avec de l'air sec ou sur d'autres échantillons d'épaisseur et de pureté variables. Pour toutes les mesures effectuées (une cinquantaine environ) l'accord avec la théorie a toujours été observé.

On note un décalage régulier des courbes a , b , c , ceci peut être dû au vieillissement de l'échantillon ou à la variation de n_p avec la pression. Une étude quantitative de ce dernier point exigerait la connaissance de l'isotherme d'adsorption physique.

En toute rigueur on peut s'attendre — ainsi que nous l'avons vu plus haut — à une variation de $\frac{\mu n}{N}$ au cours d'une expérience : les courbes (19) ne devraient pas être des droites. Mais ce facteur n'intervient que par son logarithme, ce qui a pour effet d'atténuer son influence sur la courbe. En tout cas ses variations ne sont pas considérables (10 à 20 p. 100 au maximum).

Cette expérience confirme bien que c'est la vitesse de capture des électrons, diminuée par la présence de la barrière qui limite la vitesse de chimisorption.

Loi d'Elovich. — Dans l'hypothèse de la variation linéaire de Σ avec n_c la loi d'Elovich peut s'écrire :

$$\frac{d\Sigma}{dt} = a \exp b\Sigma.$$

D'après ce qui précède cette loi n'est vérifiée que si la hauteur de bar-

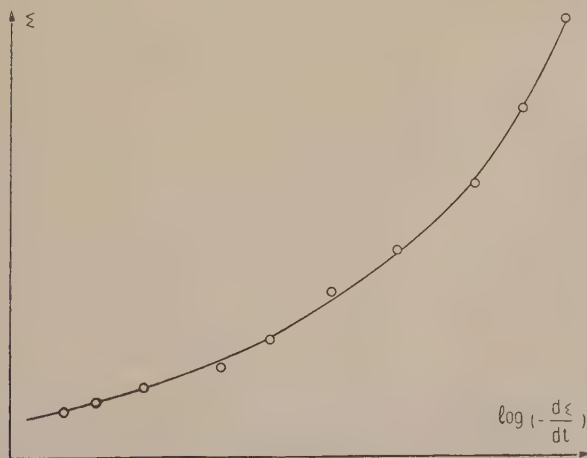


Fig. 20.

rière est une fonction linéaire de n_c (ce qui nécessiterait une densité de charge d'espace nulle).

On a représenté sur la figure 20, Σ en fonction de $\log \left(-\frac{d\Sigma}{dt} \right)$, pour l'expérience correspondant à la courbe *a* de la figure 20. La loi d'Elovich prévoit une variation linéaire. Il y a désaccord total entre la théorie et le résultat. Les variations de $\frac{\mu n}{N}$ sont insuffisantes pour expliquer l'écart.

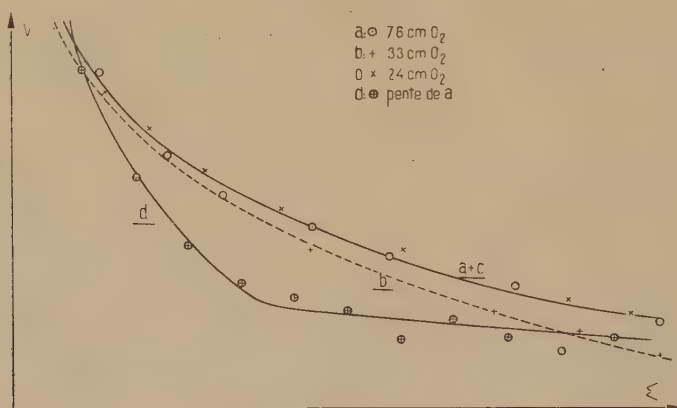


Fig. 21.

Profil de barrière. — La connaissance simultanée de Σ et V permet de déterminer le profil de barrière. La figure (21) représente V en fonction de Σ (pour les 3 expériences de la figure 20). Les courbes ont une allure parabolique. La courbe *d* représente la pente de la courbe *a* en fonction de l'abscisse.

On obtient une variation linéaire sauf pour les grandes valeurs de V où $dV/d\Sigma$ varie beaucoup plus vite que Σ . Ceci est probablement dû au début de l'ionisation d'un niveau d'impuretés assez profond.

Cinétique de photodésorption. — Des mesures analogues ont été effectuées pour la photodésorption. Ces mesures sont particulièrement délicates car les effets photoélectriques et le vide favorisent l'accumulation de charges sur les isolants. Dans les cas les plus favorables les mesures n'ont pu être poursuivies que pendant 1 heure.

On a représenté sur la figure (22) en (a) V_s en fonction de $\log \left(\frac{d\Sigma}{dt} \right)$ et en b la droite de pente kT . La loi (31) est vérifiée de façon acceptable. Ceci permet de négliger l'influence des excitons et montre que la désorption est due à l'apparition des trous créés par la lumière.

Nous avons signalé plus haut que la première photodésorption est beaucoup plus lente que les suivantes. Ce résultat peut être interprété si la densité de trous à l'intérieur de l'échantillon (éclairé) est plus faible au cours du premier cycle. Ceci est concevable si les défauts (lacunes d'oxygène) peuvent agir comme pièges à électrons. On peut montrer que leur effet est d'augmenter la densité de trous à éclairnement donné.

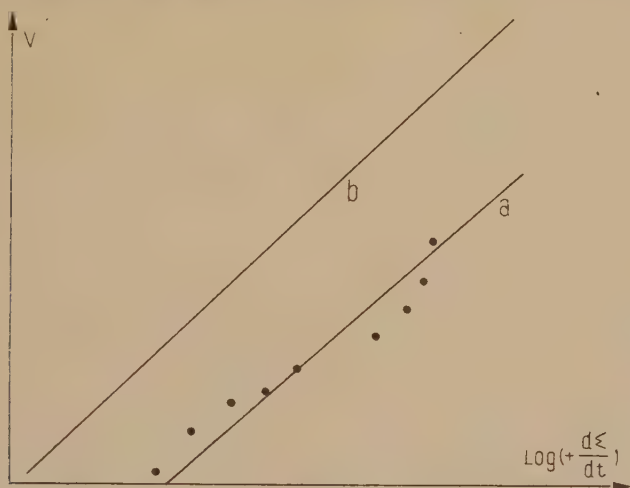


Fig. 22.

Adsorption induite par une effluve. — Une expérience permet de montrer de façon très directe le rôle de l'échange électronique dans la chimisorption et dans la cinétique.

Un échantillon préalablement photodésorbé est mis en atmosphère d'oxygène à des pressions de 10^{-4} mm de Hg. La chimisorption est extrêmement lente. Si on fait jaillir une effluve entre l'échantillon et une contre-électrode on obtient une adsorption complète en quelques minutes. A la pression atmosphérique, l'adsorption est pratiquement instantanée.

L'interprétation en est très simple : la décharge amène les ions oxygène en surface. Les phénomènes sont rapides car la chimisorption n'exige plus le transfert d'électrons à travers la barrière.

Conclusions. — L'ensemble de ces résultats est interprété de façon convenable par la théorie. L'influence de l'atmosphère et l'effet d'une décharge prouvent que les variations de résistance observées sont dues à une chimisorption. La vitesse d'adsorption et de photodésorption est régie par la barrière en surface.

APPENDICE I

Tentative de calcul des énergies d'adsorption.

Il serait extrêmement intéressant de connaître les énergies d'adsorption des différents corps sur les semi-conducteurs. Nous donnerons dans ce qui suit une méthode de calcul qui semble valable dans le cas de l'hydrogène.

Un atome d'hydrogène adsorbé à la surface d'un semi-conducteur tend à céder son électron à la bande de valence, ou ce qui revient au même à

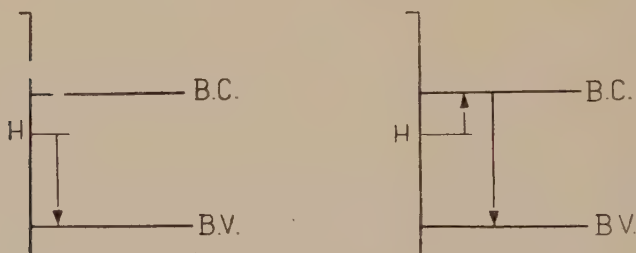


Fig. 23.

capturer un trou. Il est équivalent pour le calcul de l'énergie d'adsorption de supposer que l'électron est d'abord émis dans la bande de conduction puis repasse à la bande de valence. La variation d'énergie mise en jeu dans la seconde transition est la largeur de bande interdite (fig. 23). Cet artifice nous permet de considérer le potentiel d'interaction $H^+ - \text{électron}$, beaucoup plus simple que le potentiel $H - \text{trou}$.

Potentiel auquel est soumis l'électron. — Nous devons considérer les potentiels suivants (fig. 24).

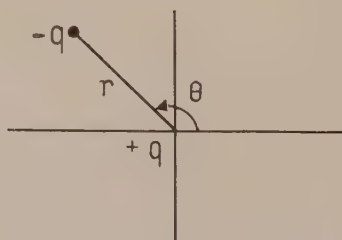


Fig. 24.

1. L'interaction coulombienne $H^+ - \text{électron}$, modifiée par la polarisation du cristal créée par H^+ . L'énergie potentielle est :

$$V_1 = -\frac{2q^2}{\varepsilon + 1} \frac{1}{r}.$$

2. L'interaction de l'électron avec les charges qu'il induit sur le cristal. — On peut montrer que celles-ci équivalent à une charge image :

$$q \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \quad \text{si l'électron est à l'extérieur,}$$

$$q \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon(\varepsilon + 1)} \quad \text{s'il est à l'intérieur,}$$

d'où les potentiels correspondants :

$$V_e = -\frac{q^2}{4} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \frac{1}{h}$$

$$V_i = -\frac{q^2}{4} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon(\varepsilon + 1)} \frac{1}{h},$$

si l'électron est à la distance h de la surface (les zéros d'énergie sont pris pour l'électron à l'infini dans le vide ou dans le cristal selon le cas).

Les expressions de V_e et V_i divergent pour $h \rightarrow 0$.

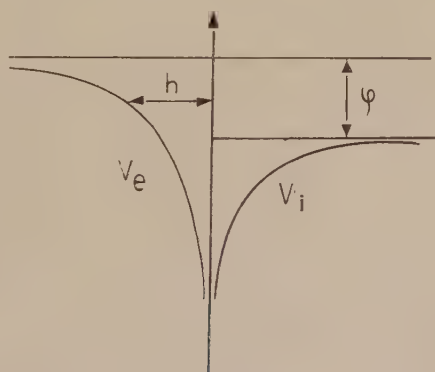


Fig. 25.

Nous remplacerons dans les expressions de V_e et V_i , h par $h + a$ où a a le sens d'une distance minimum d'approche. Cette approximation est analogue à celle utilisée par Schottky pour l'étude de l'émission thermo-électronique.

D'autre part, en choisissant l'origine des énergies pour une charge à l'infini dans le vide, on doit obtenir $V_i \rightarrow -\varphi$ pour $h \rightarrow \infty$, φ désignant l'affinité électronique du cristal.

On prendra (fig. 25).

$$V_e = -\frac{q^2}{4} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \frac{1}{h + a}$$

$$V_i = -\frac{q^2}{4} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon(\varepsilon + 1)} \frac{1}{h + a} - \varphi.$$

La continuité du potentiel pour $h = 0$ détermine a :

$$a = \frac{q^2}{4\varphi} \frac{(\varepsilon - 1)}{\varepsilon(\varepsilon + 1)^2}.$$

3. L'interaction de l'électron avec les atomes du cristal. — Nous admettrons que celle-ci est exprimée :

- en assimilant l'électron dans le cristal à un électron libre ;
- en introduisant l'affinité électronique ;
- en exprimant les effets de polarisation par la constante diélectrique.

On devrait en fait distinguer deux constantes diélectriques :

- pour l'interaction coulombienne $H^+ - \text{électron}$ et dans la relation entre a et φ c'est la constante diélectrique statique qui intervient ;
- pour le potentiel dû aux charges images, l'électron étant en mouvement rapide, seule la polarisabilité électronique du cristal intervient. On devrait prendre une constante diélectrique plus faible.

Un problème analogue se pose pour le calcul de l'énergie d'ionisation des impuretés dans les semi-conducteurs.

D. Curie (4) a montré qu'il était possible dans ce cas d'utiliser une constante diélectrique moyenne. Nous admettrons qu'il en est de même dans ce problème.

Calcul de l'énergie. — Nous utiliserons la méthode variationnelle qui consiste à minimiser :

$$E = \frac{\int \psi \cdot H \psi \cdot d\tau}{\int \psi^2 \cdot d\tau}$$

où $H = -\Delta + V$ avec la convention $\frac{\hbar^2}{2m} = 1$:

$$V = V_i + V_e \quad \text{ou} \quad V = V_i + V_i.$$

Nous utiliserons comme fonction d'essai :

$$\psi = f[r(1 - Az)] \quad z = \cos \theta.$$

Le problème ayant une symétrie de révolution :

$$\Delta \psi = \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \psi$$

$$\Delta \psi = (1 - 2Az + A^2) f'' + \frac{2}{r} f'$$

d'où :

$$-E = \frac{\int f \left[f''(1 - 2Az + A^2) + \frac{2}{r} f' - Vf \right] r^2 dr dz}{\int f^2 r^2 dr dz}$$

En prenant comme variables indépendantes z et $u = r(1 - Az)$ et après intégration sur :

$$-E = \frac{\int f \left[\alpha f'' + 2\alpha \frac{f'}{u} + \beta f + \gamma \frac{f}{u} + f\varphi(u) \right] u^2 du}{\eta \int f^2 u^2 du}$$

où :

$$\alpha = \frac{2}{1 - A^2} \quad \beta = \frac{\varphi}{2} \frac{2 - A}{(1 - A)^2}$$

$$\gamma = \frac{4}{1 - A^2} \frac{q^2}{\varepsilon + 1} \quad \eta = \frac{2}{(1 - A^2)^2}$$

$$\varphi(u) = \frac{q^2 \varepsilon - 1}{4 \varepsilon + 1} \left(\frac{1}{\varepsilon} \frac{A}{1 - A} \frac{1}{u} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{u - Aa}{u^2} \log \left(1 + \frac{u}{a(1 - A)} \right) \right) - \frac{A}{1 + A} \frac{1}{u} + \frac{u + Aa}{u^2} \log \left(1 + \frac{u}{a(1 + A)} \right).$$

En formant :

$$-E' = -\frac{\eta}{\alpha} E - \frac{\beta}{\alpha} = \frac{\int f \left[f'' + \frac{2f'}{u} + \frac{\gamma}{\alpha} \frac{1}{u} + \frac{1}{\alpha} \varphi(u) \right] f u^2 du}{\int f^2 u^2 du}$$

on est ramené au problème d'une particule dans le potentiel central :

$$-\left(\frac{\gamma}{\alpha} \frac{1}{u} + \frac{1}{\alpha} \varphi(u) \right).$$

Etant donné la forme compliquée de $\varphi(u)$ il n'est pas question de déterminer directement f .

Nous prendrons :

$$f = \exp \left(-\frac{\mu u}{a_0} \right)$$

où a_0 = rayon de l'orbite de Bohr = $\frac{2}{q^2}$ avec la convention $\frac{\hbar^2}{2m} = 1$.

On posera :

$$R = \text{Constante de Rydberg} = \frac{\eta^2}{2a_0}$$

$$\theta = \frac{2\alpha}{a_0} = \frac{R}{\varphi} \frac{(\varepsilon - 1)^2}{\varepsilon(\varepsilon + 1)}.$$

On obtient :

$$-\frac{E'}{R} = -\mu^2 + \frac{\mu}{4}$$

$$\left\{ C + (1 - A^2) \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \left[(1 - \theta \mu) \exp \theta \mu (1 + A) \int_{\theta \mu (1 + A)}^{\infty} \frac{1}{x} e^{-x} dx + \frac{1 - \theta \mu}{\varepsilon} \exp \theta \mu (1 - A) \int_{\theta \mu (1 - A)}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx \right] \right\}$$

où :

$$C = \frac{16}{\varepsilon + 1} + (1 - A^2) \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \left[1 + \frac{1}{\varepsilon} + \frac{2A}{\varepsilon(1 - A)} - \frac{2A}{1 + A} \right].$$

Si E_1 désigne l'énergie de l'état de surface rapportée à la bande de conduction :

$$\frac{E_1}{R} = -\frac{E}{R} - \frac{\varphi}{R} = -(1 - A^2) \frac{E'}{R} - \frac{1}{4\theta} \frac{(\varepsilon - 1)^2}{\varepsilon(\varepsilon + 1)} (2 + A)(1 - A)^2.$$

Les calculs numériques ont été faits pour :

$$\varepsilon = 7 \quad \theta = 3.$$

Ce qui correspond à $\varphi = 2,9$ eV.

On trouve le minimum de E pour :

$$A = 0,5 \quad \mu = 0,27$$

et :

$$E_1 = 0,038 R = 0,51 \text{ eV}.$$

On obtient un état relativement proche de la bande de conduction avec un ordre de grandeur raisonnable.

Une étude plus détaillée semble superflue : on possède actuellement trop peu de résultats expérimentaux sur les valeurs de E_1 , φ , ε pour contrôler les valeurs calculées.

APPENDICE II

Interprétation des mesures de D. P. C.

Origine de la D. P. C. — Si nous formons un condensateur dont les armatures A et B sont de nature différente et si nous le court-circuitons, il porte une charge :

$$Q = CV$$

où V ne dépend que de la nature et de l'état des surfaces de A et B et est par définition leur D. P. C.

Ce phénomène peut être interprété de façon assez simple.

On sait que pour extraire un électron d'un conducteur il faut fournir une certaine énergie. De façon plus précise le travail d'extraction W est l'énergie d'un électron au repos au voisinage du conducteur rapportée au niveau de Fermi dans celui-ci.

L'électron doit être supposé assez éloigné de la surface pour que

l'effet du cristal ait atteint sa limite et assez proche pour éviter les influences extérieures.

Considérons maintenant deux conducteurs A et B de nature différente, initialement neutres et suffisamment éloignés (au sens qui précède). L'énergie potentielle d'un électron est la même au voisinage des deux surfaces et comme les travaux d'extraction sont différents, les niveaux de Fermi ne sont pas confondus (fig. 26 et 27).

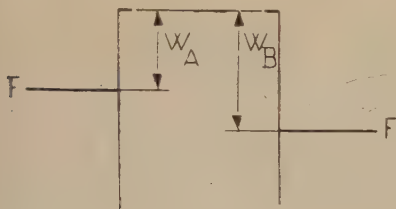


Fig. 26.

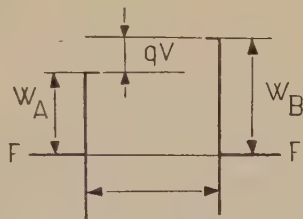


Fig. 27.

Si par un moyen quelconque nous permettons l'échange d'électrons entre A et B ils vont passer de A vers B où le niveau de Fermi (potentiel chimique) est le plus bas.

Les charges maintenant portées par A et B créent une ddp donc une différence d'énergie potentielle pour les électrons qui tend à rapprocher les niveaux de Fermi. L'équilibre est atteint lorsque ceux-ci sont confondus et la ddp est alors :

$$V = \frac{1}{q} (W_B - W_A).$$

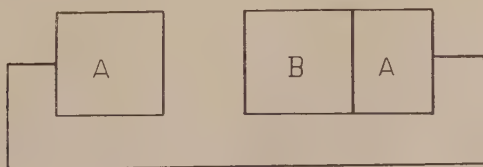


Fig. 28.

La charge par unité d'aire est :

$$= \frac{1}{4\pi} \frac{V}{l} = CV.$$

En pratique l'échange d'électrons est assuré par une liaison métallique et il apparaît également des charges au contact. Dans ce cas les résultats qui précèdent sont encore valables :

Supposons pour simplifier la disposition des conducteurs de la figure 28. Si B est suffisamment épais pour que l'intérieur ne soit pas

affecté par les barrières au contact A, B et en surface, le champ électrique doit y être nul. Ceci n'est possible que si les surfaces en regard portent des charges opposées et on est ramené aux conditions précédentes.

Dans la méthode de Kelvin on compense la ddp V par une source de tension E . La charge devient :

$$Q = C(V - E)$$

et s'annule pour :

$$V = E.$$

La mesure de la D. P. C. fournit donc les différences entre les niveaux d'extraction.

Dans la suite nous désignerons par W_1 l'affinité électronique, c'est-à-dire l'énergie d'un électron au repos au voisinage d'un conducteur, rapportée au bas de la bande de conduction. Cette énergie est une grandeur caractéristique du cristal (au même titre que les distances entre les différentes bandes).

Nous envisageons maintenant un certain nombre de cas possibles.

Cas d'un métal parfaitement propre (fig. 29). — La distance du niveau de Fermi à la bande de conduction W_F dépend peu de la température. Il en ira de même pour le travail d'extraction :

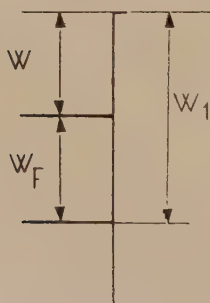


Fig. 29.

$$W = W_1 - W_F.$$

On peut espérer que les métaux auront un travail d'extraction constant et reproductible à condition que leur surface soit non oxydée et propre (Si le métal est oxydé on mesure le travail de sortie de l'oxyde). C'est ce qui justifie l'intérêt du platine comme électrode de référence (une autre technique assez discutable consiste à utiliser des métaux particulièrement sales en admettant qu'ils n'évoluent plus).

Influence des atomes adsorbés physiquement. — Un atome adsorbé physiquement se polarise sous l'influence de la surface. Il en résulte un feuillet électrostatique dont la traversée correspond à une variation d'énergie $\mu \nu q \cdot 4\pi$. S'il y a ν atomes de moment dipolaire μ par unité d'aire. En général cet effet est faible (8). Mais pour des molécules polaires l'effet peut être grand :

— la présence d'un moment dipolaire augmente l'énergie d'adsorption, donc le nombre de molécules adsorbées ;

— le dipole s'oriente perpendiculairement à la surface.

En supposant 10^{14} molécules d'eau par centimètre carré portant le moment dipolaire $\mu = 1.84 \cdot 10^{-18}$ ues on calcule :

$$V = 0,69 \text{ V}$$

cet effet est loin d'être négligeable. On observe bien que les mesures ne sont reproductibles et en accord avec la théorie que si l'atmosphère est sèche.

Cas d'un semi-conducteur sans barrière de surface. — Nous avons $W = W_i + W_F$, W varie comme W_F et dépend fortement de la température et de la pureté du semi-conducteur (fig. 30).

Cas d'un semi-conducteur présentant une barrière de surface :

$$W = W_i + V + W_F.$$

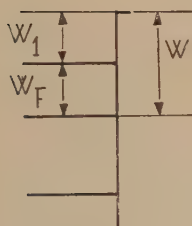


Fig. 30.

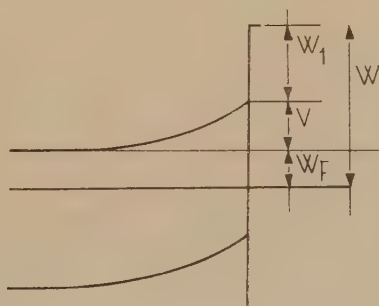


Fig. 31.

On voit que la mesure de W donne une mesure de la hauteur de barrière (fig. 31).

Cas d'une surface hors d'équilibre. — Supposons que la surface ne soit pas en équilibre avec l'intérieur du semi-conducteur. C'est le cas par exemple d'une surface en cours de chimisorption ou d'une surface éclairée.

Supposons en outre le contact métal semi-conducteur suffisamment éloigné pour qu'il y ait équilibre en ce point. Le niveau de Fermi y est uniforme comme si tout le système était en équilibre. Près de la surface on ne peut plus définir de niveau de Fermi mais on peut suivre l'énergie potentielle d'un électron dans la bande de conduction. Dans ces conditions le travail de sortie rapporté au niveau de Fermi à l'intérieur se définit comme ci-dessus $W = W_i + V + W_F$ et il donne toujours une mesure de la hauteur de barrière.

Si l'équilibre au contact métal semi-conducteur n'est pas réalisé on

ne peut plus rien dire de simple ; il faut définir si possible des quasi-niveaux de Fermi dans le semi-conducteur et étudier leur raccordement avec le niveau de Fermi dans le métal.

Enfin des phénomènes de diffusion de paires électron-trou peuvent créer une chute de potentiel électrique dans le semi-conducteur (Effet Dember). Cette correction est négligeable dans nos mesures où les courants de diffusion sont extrêmement faibles.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Au cours de ce travail nous avons étudié en détail la chimisorption de l'oxygène sur l'oxyde de zinc.

Dans la partie théorique nous avons précisé la théorie d'Aigrain et Dugas de l'équilibre de chimisorption. Les résultats obtenus permettent de tenir compte de la densité d'atomes adsorbés physiquement et de la température. Nous avons d'autre part étudié les problèmes de cinétique d'adsorption et de photodésorption. On prévoit que c'est en général la présence de la barrière de Schottky qui régit la vitesse.

La partie expérimentale a principalement porté sur les études de cinétique.

La chimisorption est étudiée en fonction des modifications qu'elle apporte aux propriétés électriques de l'échantillon. Les mesures de conductance et de ddp de contact déterminent respectivement la densité d'atomes chimisorbés et la hauteur de barrière.

La durée des expériences nous a conduit à rendre automatique et enregistrable ces mesures,

Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec la théorie. En particulier les lois prévues pour la cinétique sont très bien vérifiées. La loi d'Elovich apparaît comme une approximation seulement valable dans des intervalles peu étendus.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) AIGRAIN et DUGAS. — *Z. Elektrochem.*, 1952, **56**, 363.
- (2) BEVAN et ANDERSON. — *Disc. Farad. Soc.*, 1950, **8**, 238.
- (3) BOURION. — *J. Phys. Rad.*, 1951, **12**, 930.
- (4) D. CURIE. — *J. Phys. Rad.*, 1952, **17**, 16.
- (5) ELOVICH. — *Zhur. Fir. Khim. S. S. S. R.*, 1939, **13**, 1761
- (6) GERMAIN. — *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 236; 345.
- (7) ENGEL et HAUFFE. — *Z. Elektrochem.*, 1952, **56**, 366.
- (8) KINGSTON. — *Journ. Appl. Phys.*, 1955, **26**, 718.

- (9) MIGNOLET. — *Disc. Farad. Soc.*, 1950, **8**, 574.
- (10) MILLET. — *Photoconductivity Conference*. Édité par Wiley, 287.
- (11) MOLLIVO. — *Photoconductivity Conference*. Édité par Wiley, 509.
- (12) PETRITZ. — *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 1508.
- (13) C. RIGAUX et THUILLIER. — *Journ. of Electr. and Control*, **4**, 175.
- (14) SCHRIEFFER. — *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 641.
- (15) SHOCKLEY. — *Phys. Rev.*, 1936, **56**, 317.
- (16) TAMUR. — *Ph. Zeit. Sowjetunion*, 1932, **1**, 733.
- (17) TERENCE. — *Soviet Physics. Doklady*. Trad. américaine, vol. **2**, n° 1.
- (18) WEISZ. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1483.
- (19) WLERICK. — *Thèse Paris*, 1954.
- (20) ZELDOVICH et ROGINSKY. — *Acta Physica*, 1934, **1**, 449.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Limite de sensibilité des détecteurs optiques.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 15 juin 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH

